

N° d'ordre : 147 — Série :
N° de série :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Denise SAUNIER

1^{re} THÈSE

Combinaisons ternaires des oxydes basiques
sulfures, sélénitures, tellures métalliques avec l'iode

2^e THÈSE

Spectroscopie quantitative

Soutenues en 1939, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER,

Président

M. LEMARCHANDS
DÉJARDIN

} *Examineurs*

CAHORS

IMPRIMERIE TYPOGRAPHIQUE A. GUESLANT
(Personnel intéressé)

1939

N° d'ordre : — Série :
N° de série :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Denise SAUNIER

1^{re} THÈSE

**Combinaisons ternaires des oxydes basiques
sulfures, sélénures, tellures métalliques avec l'iode**

2^e THÈSE

Spectroscopie quantitative

Soutenues en 1939, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER,

Président

M. LEMARCHANDS }
DÉJARDIN }

Examineurs

CAHORS

IMPRIMERIE TYPOGRAPHIQUE A. COUESLANT
(Personnel intéressé)

—
1939



UNIVERSITÉ DE LYON -- FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DOUIN, *, ,  I.

Assesseur

M. VANEY, *,  I., .

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, C. *,  I.

RIGOLLOT, *,  I.

COUTURIER, *,  I., .

Professeurs

MM. DULAC, *,  I., *Calcul différentiel et intégral.*

DOUIN, *, ,  I., *Botanique.*

MEUNIER, O. *,  I., , *Chimie industrielle.*

SIRE, *,  I., , *Mécanique rationnelle et appliquée.*

VANEY, *,  I., , *Zoologie.*

CARDOT, *,  I., *Physiologie générale.*

ROMAN, *,  I., *Géologie.*

LOCQUIN, *,  I., *Chimie générale.*

LONGCHAMON, *, ,  I., *Minéralogie* (M. LAVAL, suppléant).

DÉJARDIN, *,  I., *Physique générale.*

SOLLAUD,  I., *Zoologie.*

THIBAUD,  A., *Physique expérimentale.*

LEMARCHANDS, *,  I., *Chimie appliquée.*

EYRAUD,  I., *Mathématiques.*

FROMAGEOT,  A., *Chimie biologique.*

AUMÉRAS,  A., *Chimie physique.*

Maitres de conférences

MM. DŒUVRE,  I., *Chimie organique.*

PRETTRE, *Chimie.*

Maitre de conférences adjoint

M. BONNET, *,  I., *Zoologie générale et agricole.*

Chargés de cours complémentaires

Mlle BACHRACH,  I., *Physiologie.*

MM. DUFAY,  I., *Astronomie et Physique supérieure.*

VIRET,  I., *Etude des roches.*

RANSON, *Géométrie supérieure.*

MAYET, *,  I., , *Anthropologie.*

PELOSSE,  I., *Sériciculture.*

DARESTE DE LA CHAVANNE,  I., *Géographie physique.*

SEYEWETZ, *,  I., *Matières colorantes artificielles.*

THOVERT, *Physique.*

PIERRON, *Chimie.*

Secrétaire

M. ROUX,  A.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Combinaisons ternaires des oxydes basiques sulfures, sélénieux, tellurures métalliques avec l'iode

AVANT-PROPOS

Si l'on considère les faits chimiques du point de vue nouveau que M. LEMARCHANDS a exposé, dès la première édition de son traité de « Chimie raisonnée », on est amené à conclure que les métalloïdes doivent agir sur les oxydes basiques anhydres pour donner des sels par simple addition.

Cependant, semblables combinaisons salines étant, jusqu'alors inconnues, il m'a été proposé de démontrer que, théoriquement possibles, elles sont en fait réalisables.

J'ai isolé plusieurs de ces espèces chimiques nouvelles au cours de mes essais ; dans la première partie de ce travail, je me suis attachée à décrire les conditions expérimentales de leur obtention ainsi que leurs propriétés les plus caractéristiques.

Dans une deuxième partie, étant données les analogies du soufre et de l'oxygène, j'ai recherché si des corps de même forme pouvaient être obtenus en substituant les sulfures basiques aux oxydes basiques.

Après l'exposé de mes résultats positifs, j'ai été amenée à traiter identiquement les sélénieux et les tellurures ; ce qui m'a permis une intéressante généralisation pour les dérivés des métalloïdes divalents.

Mes recherches ont été effectuées dans les laboratoires de l'Institut de Chimie de Lyon, sous la haute direction de M. le Professeur LEMARCHANDS. Avant d'en commencer la publica-

tion, je dédie à mon maître, en témoignage de vive gratitude, ce travail qui m'a permis de mettre particulièrement en relief quelques-unes de ses idées les plus originales.

Je dois à M. le Professeur MEUNIER, Directeur de l'Institut de Chimie, d'avoir poursuivi mes études dans les conditions matérielles les plus favorables, avec le précieux encouragement de sa constante et bienveillante sollicitude ; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

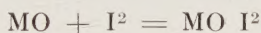
Aux remerciements que j'adresse personnellement à M. le Professeur LONGCHAMBON, qui m'a donné la possibilité de réaliser, dans ses laboratoires, les radiogrammes de mes principaux produits de synthèse, j'associe tous les professeurs qui ont bien voulu s'intéresser à mes recherches.

INTRODUCTION

L'action d'un métalloïde, particulièrement d'un halogène, sur un oxyde anhydre, doit s'effectuer différemment suivant que l'on opère à froid ou à chaud. C'est ce qui résulte des données théoriques développées par M. LEMARCHANDS (1).

D'après l'auteur, on doit observer :

à *froid*, la réaction d'addition, par exemple :



à *chaud*, la réaction de substitution de l'halogène à l'oxygène de l'oxyde.

Cette dernière est souvent décrite, en particulier dans les travaux bien connus de BERTHELOT (2), MOISSAN, GAY-LUSSAC et THÉNARD (3), ASHCROFT (4), BERZELIUS (5), VAUQUELIN (6), BRUCKNER (7), SAINTE-CLAIRE-DEVILLE (8).

Mais le premier mode d'action était ignoré jusqu'à ce que nos résultats viennent en apporter un premier exemple.

Pourtant, de nombreux essais à froid ont été effectués, dont les comptes rendus ont spécialement retenu notre attention.

MICHAËL et MURPHY (9), faisant agir le chlore en milieu anhydre, en solution dans le tétrachlorure de carbone, entre -18° et 250° , sur les oxydes métalliques, obtiennent le chlorure et l'oxychlorure correspondant ; l'oxygène dégagé déplace

(1) M. LEMARCHANDS. — *La Chimie Raisonnée*, 1^{re} édition, 1914, p. 30 ; *Chimie minérale raisonnée*, édition 1936, Centre de documentation universitaire, Paris.

(2) BERTHELOT. — *C.R.*, 86 (1878), 628.

(3) GAY-LUSSAC et THÉNARD. — *Recherches* (1811), 143.

(4) ASHCROFT. — *D.R.P.*, 321 (1917), 256 et *Chem. Zentr.*, I (1920), 280.

(5) BERZELIUS. — *Lerbuch der Chemie*, Dresden, 4 (1841), 243.

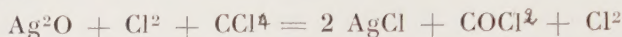
(6) VAUQUELIN. — *Ann. Chim.*, 90 (1814), 245.

(7) BRUCKNER. — *Monatsh.*, 27 (1906), 341.

(8) SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — *Ann. Chim. Phys.* (3), 56 (1859), 473.

(9) MICHAËL et MURPHY. — *Am. Chem. J.*, 44 (1910), 365, 84.

le chlore du tétrachlorure et donne du phosgène ; par exemple :



Ils trouvent que la facilité avec laquelle procède la réaction dépend de l'affinité du métal pour le chlore, et de l'énergie nécessaire pour séparer l'oxygène du métal.

D'autres expérimentateurs ont pensé aux réactions d'addition théoriquement possibles. Tout spécialement, l'union du chlore sec et de l'oxyde anhydre de calcium a fait, depuis plus d'un siècle, l'objet de nombreuses recherches et discussions (1).

En particulier, M. LEMARCHANDS vérifie qu'à 13°, il n'y a aucune action du chlore sur l'oxyde de calcium, même après 96 heures ; le chlore saturé d'eau ne réagit pas davantage ; par contre, l'addition de quelques gouttes d'eau à l'oxyde déclanche une réaction immédiate. Dans le vide, après 66 heures de contact, il observe une fixation très superficielle, susceptible d'être décelée qualitativement, mais non quantitativement (2).

DUNICLIFF, SURY et MALHOTRA (3) ont établi que l'oxyde de strontium agité avec une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone, absorbe 1,5 % de brome, qu'il perd par exposition à l'air, tandis que l'iode est parfaitement inactif.

RENGADE (4) réussit à combiner les oxydes anhydres des alcalins avec l'iode : il constate que « l'iode, très légèrement chauffé, réagit avec dégagement de chaleur considérable » sur les protoxydes, « sans mise en liberté d'oxygène », en donnant un résidu qui, « traité par l'eau et un acide étendu », libère de l'iode. Mais il n'isole pas un composé défini.

Rappelons aussi les travaux actuels de GIACALONE et INDOVINA (5) qui, faisant réagir l'iode sur CaO et sur MgO dans le chloroforme, ou par broyage à sec et à haute température, constatent, outre une adsorption, une réaction superficielle entre l'oxyde et l'iode, avec formation d'iodure et d'iodate, résultats déjà obtenus par nous-même (6).

(1) CHASSEVENT, — *Chimie minérale Pascal*, t. VI, p. 1028. — O'CONNOR, — *J. Am. Soc.*, 130 (1927), 2700. — SABURO-URANO, — *Trans. Am. Electr. Chem.*, 49 (1927) ; *J. Soc. Ind. Japan*, 26 (1927), 66 et 31 (1928), 1375.

(2) M. LEMARCHANDS. — *Congrès de Chimie industrielle de Prague* (1932).

(3) DUNICLIFF, SURY et MALHOTRA, — *J. Chem. Soc.*, 133 (1928), 3106.

(4) RENGADE, — *Thèse Paris* (1927).

(5) GIACALONE et INDOVINA, — *Ann. Chim. Appl.*, 26 (1936), 489.

(6) M. LEMARCHANDS et D. SAUNIER, — *Bull. Soc. Chim.*, (5), 12 (1935) 1709.

Dans la plupart des cas, du reste, une adsorption de l'halogène par l'oxyde est observée. Une étude de l'action de la vapeur d'iode sur quelques composés minéraux est faite à ce point de vue par BENTEL-KUTZCHNIG (1). L'expérimentation porte sur des oxydes métalliques et sur des dérivés halogénés des métaux alcalins. L'adsorption, variable avec l'état de division du corps solide et avec la température, est mesurée par la couleur du corps obtenu et par une méthode optique. En effet, il y a progression logarithmique entre le pourcentage d'iode absorbé, c'est-à-dire l'épaisseur de la couche d'adsorption, et le pourcentage de la quantité de lumière réfléchiée. Toutefois, l'action chimique de la vapeur d'iode apparaît comme possible aux auteurs.

CHOIX DU MÉTALLOÏDE ET DE L'OXYDE UTILISÉS

Dans une précédente publication, MM. LEMARCHANDS et JACOB (2) ont montré comment, par une étude thermochimique, on peut suivre l'évolution des propriétés des corps simples au double point de vue de leur fonction métallique ou métalloïdique, et de leur énergie oxydante ou réductrice, à l'intérieur de la classification périodique : elles vont en croissant lorsqu'on descend dans un groupe ou un sous-groupe ; les propriétés métalliques s'atténuent lorsqu'on se dirige vers le groupe IV en se déplaçant horizontalement.

En sorte que, seuls, les oxydes des métaux des deux premiers groupes et sous-groupes doivent convenir à la réaction proposée, si on admet que les propriétés des oxydes basiques suivent une progression analogue à celle des propriétés métalliques des métaux dont ils proviennent.

Nous avons donc été conduits, par cette étude, à choisir, pour nos premiers essais, l'iode comme métalloïde et l'oxyde d'argent comme oxyde basique ; ce choix a été particulièrement heureux, ainsi que nous le verrons par la suite.

INERTIE CHIMIQUE

L'expérience montre que, si on met en présence un oxyde anhydre et de l'iode, une réaction de surface a toujours lieu : certains voient là une combinaison limitée, alors que d'autres disent « adsorption ».

(1) BENTEL-KUTZCHNIG. — *Monatsh.*, 63 (1933), 99, 116.

(2) LEMARCHANDS et JACOB. — *Bull. Soc. Chim.* (5) (1935), 1070.

Cette observation, faite au sujet de la réaction qui nous intéresse, est commune à tous les systèmes hétérogènes.

Pour nous, nous disons : combinaison limitée à la formation d'un film d'épaisseur variable, souvent moléculaire. Ce film peut être perméable au gaz ou à la solution, et permettre à la combinaison de s'effectuer dans la masse ; s'il est imperméable, il peut la limiter définitivement ; c'est ce que nous traduisons en disant qu'il y a *inertie chimique*.

Vaincre l'inertie, revient donc à éliminer, d'une façon continue, le composé superficiellement formé (1).

On peut y parvenir de plusieurs façons : et d'abord par une élévation de température convenable qui vaporise le film, mettant à nu une nouvelle surface agissante. Mais, dans le cas particulier que nous étudions, à température élevée, il faut craindre la dissociation du composé d'addition, ou l'action de l'iode comme oxydant.

On peut également faire intervenir un solvant du composé formé ; il suffit, du reste, d'une solubilité dont l'importance soit égale à celle du film moléculaire, c'est-à-dire pratiquement non mesurable. Toutefois, il convient d'écarter les solvants constituant des milieux ionisants.

Dans les deux cas, on peut faire progresser la réaction qui n'est alors réglée que par l'état de division du solide. Si la combinaison de l'iode a lieu à basse température, en porphyrisant l'oxyde, on parviendra au maximum de surface de contact, et, par conséquent, on donnera à la première phase de la réaction toute son importance. Si la porphyrisation est répétée au cours de la préparation, on mettra à nu les particules finement divisées ayant échappé au contact de la vapeur ou de la solution ; et on pourra atteindre toute la masse du solide, c'est-à-dire parvenir au maximum de rendement.

Les conditions expérimentales les plus favorables seraient réalisées par l'emploi d'un milieu liquide à la fois solvant de l'oxyde et de l'iode et non ionisant ; pour nos essais, nous n'avons trouvé aucun solvant ayant toutes ces qualités.

Nos expériences ont été faites à la lumière des considérations théoriques que nous venons de développer.

(1) M. LEMARCHANDS. — L'Inertie chimique. *Congrès de Chimie industrielle de Prague* (1932) ; en collaboration avec : Mme LEMARCHANDS, *C.R.*, t. 193, p. 49 ; M. JACOB, *C.R.*, t. 194, p. 380 ; *B.S.C.*, 53 (1933), 429.

PREMIÈRE PARTIE

COMBINAISON DES OXYDES BASIQUES AVEC L'IODE

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DE LA COMBINAISON DE L'OXYDE D'ARGENT ET DE L'IODE

METHODES DE PREPARATIONS

L'oxyde d'argent utilisé a été obtenu par précipitation d'une solution de nitrate d'argent par une solution de baryte caustique pure, ou par une solution de soude ou de potasse non carbonatée.

Le précipité, lavé à l'eau bouillie exempte de gaz carbonique, a été séché entre 80° et 90°. A cette température, il abandonne la presque totalité de son eau (il en reste environ 0,13 %) et n'absorbe pratiquement pas le gaz carbonique de l'air (1).

L'oxyde a été porphyrisé dans un mortier de silice.

I. SYNTHÈSE PAR UNION DE LA VAPEUR D'IODE A DIVERSES TEMPÉRATURES ET DE L'OXYDE

L'oxyde porphyrisé est pesé avec précision dans une coupelle de verre. Il est abandonné à l'abri de la lumière et des variations d'atmosphère, à température constante, dans un réci-

(1) HOST et MADSEN. — *Z. anorg. Chem.*, 79 (1912), 195.

pient de verre préalablement desséché, soigneusement fermé, et dont l'atmosphère est saturée d'iode par la sublimation de paillettes placées dans une coupelle indépendante.

L'aspect du corps solide change au bout de quelques heures à 20°, au bout de quelques minutes à 80°. Primitivement brun, il devient jaune en surface, puis vert clair dans toute la masse.

L'absorption de l'iode entraîne une augmentation de poids qui est suivie par pesées faites à intervalles réguliers.

On parvient, au bout d'un temps variable avec la température, à un poids constant. Mais le corps obtenu renferme une petite quantité d'iode adsorbé qui le colore en brun ; si on l'abandonne à l'air libre, il reprend une teinte jaune-vert, et on mesure une légère diminution de poids.

Voici, par exemple, les résultats de trois essais :

	POIDS INITIAL	POIDS FINAL	POIDS CALCULÉ POUR Ag^2OI^2	APPROXIMATION
à 20°.....	2,0536	4,2306	4,3019	98,3 $\frac{0}{10}$
à 39°.....	1,6745	3,4660	3,5077	98,8 $\frac{0}{10}$
à 80°.....	1,8254	3,7254	3,8238	97,4 $\frac{0}{10}$

L'augmentation de poids correspond à la fixation de deux atomes-grammes d'iode pour une molécule-gramme d'oxyde ; ce qui correspond, pour la combinaison obtenue, à la formule :



Etude des vitesses de réaction

Les variations de poids mesurées au cours des préparations précédentes ont été consignées dans le tableau ci-joint.

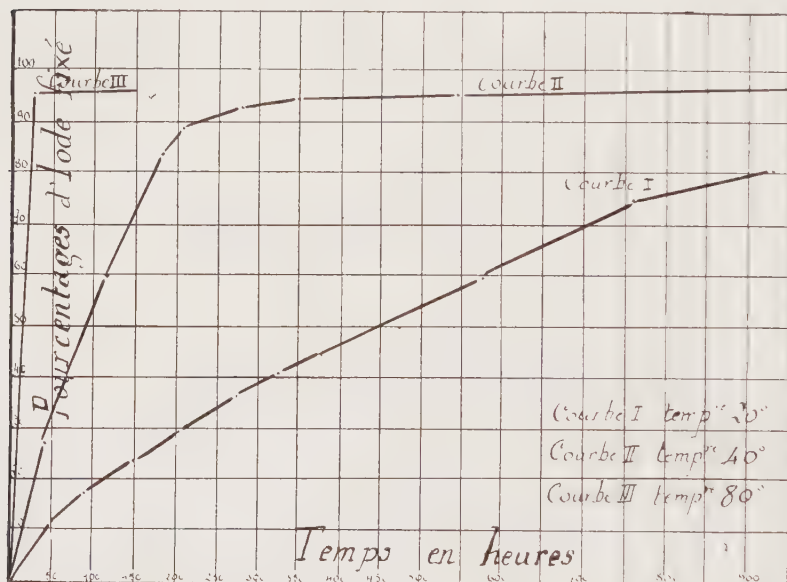
En vue de comparer les vitesses de fixation, les rapports entre les poids d'iode fixés au bout des temps notés, et le poids d'iode nécessaire à la combinaison théorique, sont parallèlement calculés.

Les courbes tracées en portant les temps en abscisses et ces rapports en ordonnées montrent que la combinaison est d'autant plus rapide que la température est plus élevée ; et que la réaction s'achève en un temps relativement long par rapport à la première phase de la fixation.

20° Tension vapeur 0,25			39° Tension vapeur 1,025 pour 40°			82° Tension vapeur 15 pour 80°		
Poids initial..... 2,0536 Poids final théorique..... 4,3019 Poids final obtenu..... 4,2306			Poids initial..... 1,6745 Poids final théorique..... 3,5077 Poids final obtenu..... 3,4660			Poids initial..... 1,8254 Poids final théorique..... 3,8238 Poids final obtenu..... 3,7254		
TEMPS EN HEURES	POIDS	POURCENTAGE D'IODE FIXÉ	TEMPS EN HEURES	POIDS	POURCENTAGE D'IODE FIXÉ	TEMPS EN HEURES	POIDS	POURCENTAGE D'IODE FIXÉ
0	2,0536	0,037	0	1,6745	0,081	0	1,8254	0,12
24	2,1376	0,123	16	1,8430	0,272	3/4	2,0654	0,302
49 1/2	2,3304	0,147	46	2,1734	0,398	2	2,4294	0,381
73	2,3849	0,175	69	2,4050	0,596	3	2,5894	0,449
94	2,4490	0,226	115	2,7690	0,844	4 1/4	2,7154	0,506
142	2,5630	0,251	138	2,9500	0,886	6	2,8374	0,795
165	2,6186	0,295	180	3,2234	0,902	10	3,4154	0,9416
214 1/2	2,7084	0,318	210	3,2990	0,925	17	3,7086	0,9500
238 1/2	2,7700	0,364	234	3,3296	0,930	19	3,7254	
279	2,8720	0,410	285	3,3718	0,939			
332 1/2	2,9770	0,450	306	3,3808	0,944			
383 1/2	3,0568	0,504	349	3,3960	0,946			
470 1/2	3,1870	0,606	378	3,4068	0,957			
567	3,4180	0,744	446	3,4111	0,964			
766	3,7270	0,819	542	3,4299	0,977			
934	3,8950	0,875	614	3,4430				
1.074	4,0218		1.094	3,4660				
21 jours après	4,1680	0,940						
16 jours plus tard	4,2306	0,968						

D'autre part, en système hétérogène, on peut écrire qu'entre un solide pulvérulent (l'oxyde d'argent) et un gaz (la vapeur d'iode), la vitesse de réaction est proportionnelle à la surface de contact S .

A chaque instant, S est elle-même proportionnelle à la quantité d'oxyde non transformée, et par conséquent à la quantité d'iode qui reste à fixer pour obtenir la combinaison définie,



Si donc « a » est la quantité d'iode qui doit théoriquement entrer en réaction, et « x » la quantité fixée au temps « t », S est proportionnelle à $(a-x)$ et :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

En intégrant et en remarquant qu'au temps $t = 0$, $x = 0$, on a :

$$\frac{1}{t} \text{Log.} \frac{1}{1 - \frac{x}{a}} = k$$

Si on reporte dans cette formule les valeurs de t et de $\frac{x}{a}$ données dans le tableau précédent, on obtient :

A 20°	A 39°	A 80°
0,709. 10 ⁻³	2,31. 10 ⁻³	7,47. 10 ⁻²
1,15	3,03	7,57
1,14	3,18	7
1,45	3,42	6,1
1,28	3,75	6,15
1,34	4,48	6,88
1,44	4,50	7,25
1,41	4,31	6,85
1,44	3,95	
1,47	3,77	
1,50	3,48	
1,40	3,30	

Le calcul des valeurs moyennes donne :

à 20° : 1,47 10⁻³

à 30° : 3,36 10⁻³

à 80° : 7 10⁻²

Etant donnée la durée des expériences de fixation, on ne peut affirmer avoir conservé une température rigoureusement constante ; par suite, les résultats semblent suffisamment concordants pour que l'on puisse conclure :

- la vitesse est fonction croissante de la température ;
- elle est proportionnelle à la surface de contact des deux corps en présence ;
- donc les conditions expérimentales les plus favorables sont bien celles que nous avons indiquées : solide pulvérulent porphyrisé, iode en vapeur, à une température aussi élevée que possible pour éviter la dissociation du composé, sa volatilisation et la fusion de l'iode.

II. COMBINAISON AU SEIN D'UN LIQUIDE ORGANIQUE

Si on agite l'oxyde d'argent brun avec une solution d'iode dans un solvant organique, comme le tétrachlorure de carbone, on observe une décoloration progressive de la solution primitivement violet foncé, tandis que le solide prend une

teinte vert-jaune. Aucun dégagement gazeux n'est observé, correspondant au déplacement de l'oxygène par l'halogène, ou à la décomposition du milieu réactionnel, ou à la formation d'un composé oxygéné de l'iode.

Si on dissout l'iode à raison de deux atomes-grammes pour une molécule-gramme d'oxyde, on parvient à une décoloration pratiquement totale au bout de plusieurs heures, surtout si on a soin d'activer la fixation par une agitation énergique. Nous disons pratiquement totale ; en réalité, il reste toujours une faible quantité d'iode dissous qu'on titre par l'hypo-sulfite.

Le composé est séparé par filtration et lavé au solvant pur, car il adsorbe un peu d'iode qu'on titre également.

On peut ainsi contrôler la réaction quantitative, soit en mesurant l'augmentation de poids de l'oxyde, soit en évaluant la différence entre le poids d'iode mis en solution et le poids d'iode non combiné mesuré par les deux précédents dosages.

Après séchage à l'air libre, ou à l'étuve à 80° , à l'abri de la lumière, on a un solide pulvérulent, jaune-vert (couleur peu différente de celle de l'iodure), qui ne révèle, même au microscope, aucune forme cristalline. Il répond à la formule déjà indiquée, $\text{Ag}^2 \text{OI}^2$.

1. *Choix du solvant et influence du solvant sur la vitesse de fixation.* — Le solvant de l'iode utilisé comme milieu réactionnel doit avoir plusieurs qualités : il doit pouvoir être obtenu pur et anhydre ; il doit rester stable au cours des préparations souvent longues, et ne doit pas réagir avec l'oxyde ou le produit d'addition.

Plusieurs liquides organiques remplissent, inégalement d'ailleurs, ces trois conditions ; nous avons surtout utilisé, dans nos nombreux essais, le tétrachlorure de carbone, le toluène et le benzène.

Ces solvants ont été purifiés et séchés :

nous nous sommes assurés que le tétrachlorure était exempt d'acide chlorhydrique et de phosgène ; nous l'avons séché sur anhydride phosphorique, filtré et distillé ;

le benzène a été débarrassé du thiophène par agitation avec l'acide sulfurique, filtré, séché sur carbonate de potassium anhydre, filtré et distillé ;

de même, le toluène a été séché sur sodium filé, filtré et distillé.

Notons que le benzène ne constitue un milieu inerte que s'il est parfaitement pur ; les moindres traces de thiophène modifient l'aspect du composé d'addition.

Des préparations sont également possibles avec le xylène ; mais en raison des impuretés du produit commercial, nous l'avons peu utilisé.

Après absorption de l'iode par l'oxyde, et séparation du corps de fixation par filtration, nous avons soumis les solvants à une nouvelle distillation : aucun résidu solide n'a été séparé, donc ils ne contiennent pas le composé d'addition en solution, et l'iode ne s'y trouve pas à l'état de combinaison soluble. Les solvants sont inaltérés.

D'autres liquides organiques ont été essayés comme milieu réactionnel ; la fixation a lieu ; mais le corps obtenu est mélangé des produits provenant de sa dissociation, ainsi que nous l'étudierons ultérieurement.

En résumé, c'est le tétrachlorure de carbone qui nous a semblé offrir le plus de garanties, et c'est lui que nous avons le plus souvent utilisé.

La vitesse de réaction n'est pas la même dans tous les solvants ; mais si elle est, aux premiers instants, plus rapide dans le benzène et le toluène que dans le tétrachlorure, elle s'achève toujours avec une extrême lenteur, et la durée de contact doit être d'au moins 24 heures ; nous avons compté environ 30 heures d'agitation mécanique pour parvenir à la décoloration maximum dans le tétrachlorure.

Dans tous les cas, il reste de l'iode en excès, qu'on titre ainsi qu'il a été dit.

Ci-dessous, les résultats comparés de trois essais :

SOLVANT	POIDS D'OXYDE	POIDS D'IODE EN SOLUTION POUR Ag^2OI^2	POURCENTAGE D'IODE NON COMBINÉ
Benzène.....	4 g. 64	5 g. 08	1,16 %
Tétrachlorure.	5 g. 660	6 g. 197	1,36 %
Toluène.....	2 g. 32	2 g. 54	1,49 %

2. Influence de la finesse des grains. — La réaction est d'autant plus voisine du rendement théorique que les grains d'oxyde sont plus fins.

Si on laisse en contact avec de l'iode une masse d'oxyde

aggloméré, la fixation n'a lieu qu'en surface ; celle-ci prend la teinte vert-jaune, tandis que la masse intérieure reste de la couleur de l'oxyde.

Pour chiffrer l'importance de ce facteur, notons que, dans deux essais au sein du tétrachlorure, nous n'avons pas dépassé un rendement de 94,2 % avec l'oxyde broyé dans un mortier de porcelaine, et passé au tamis 100, tandis que le rendement a dépassé 98 % avec le même oxyde broyé dans un mortier de silice.

3. Influence de la température. — En opérant à plus haute température, on ne parvient pas à un taux de fixation plus élevé.

Nous avons maintenu la solution d'iode dans les divers solvants à l'ébullition, en présence de l'oxyde, sous réfrigérant ascendant pendant 1 heure 30. La réaction de fixation n'a pas semblé sensiblement accélérée, bien que nous ayons ainsi opéré à 78° (tétrachlorure), 110°3 (toluène), 80°4 (benzène) ; et d'ailleurs, le composé séparé, partiellement dissocié, n'était pas homogène.

En prolongeant le contact à l'ébullition, nous n'avons pas pu parvenir à la décoloration complète du solvant ; le pourcentage d'iode non combiné était du même ordre que celui précédemment indiqué.

L'abaissement de température à — 3° (opération à la glacière) n'a pas ralenti, au moins au début, la vitesse de fixation qui a lieu même à — 40° et à — 70° (opération faite dans le mélange acétone et neige carbonique). Nous n'avons pu maintenir cette température aussi basse, pendant un temps suffisamment long, pour avoir pu juger du temps nécessaire à la réaction totale, mais nous avons pu constater la formation du composé d'addition par changement de couleur de l'oxyde.

III. SYNTHÈSE PAR UNION DES DEUX CORPS SOLIDES

La simple mise en contact de l'oxyde d'argent porphyrisé et de l'iode en paillettes provoque la réaction d'addition des deux corps, mais la quantité de chaleur dégagée aux points où elle s'amorce est telle, que l'iode est volatilisé, et le composé est partiellement dissocié.

Le broyage du mélange des deux corps dans un mortier de silice est impossible. La réaction est violemment déclanchée ;

la masse est fondue, l'iode volatilisé, et on retrouve dans le mortier des parcelles solides, mélange d'oxyde, d'iode fondu, d'iodure d'argent et du composé d'addition.

Cette méthode de combinaison, que nous n'avons pu retenir en vue de la préparation du corps pur, nous montre du moins qu'il s'agit bien d'une réaction spontanée, ainsi que l'établissent les considérations théoriques.

Description du composé obtenu

La combinaison obtenue par ces différents procédés de synthèse est un solide pulvérulent, qui ne présente, même à l'examen microscopique, aucune trace de cristallisation.

Sa forme est comparable à celle de l'iodure ; sa teinte jauneverd est plus accentuée ; mais sa densité est voisine de celle de AgI. Nous l'avons mesurée dans le tétrachlorure de carbone à 19°2 ; rapportée à l'eau à 4°, elle est 5,528.

Le composé de l'argent ainsi isolé ne subit aucun noircissement apparent par exposition prolongée (75 heures) à la lumière solaire, non plus que par exposition aux U.V. (5 heures).

PROPRIETES DU COMPOSE D'ADDITION

Les méthodes de synthèse nous permettent d'attribuer au composé d'addition de l'oxyde d'argent et de l'iode la formule :



Nous l'appellerons « *iodoxyde* ». Ce nom, à notre sens, le représente bien comme composé d'addition, et le distingue nettement de l'oxyiodure qui pourrait avoir même formule globale dans quelques cas.

L'étude de ses propriétés est dominée par le fait suivant : en milieu ionisant, par l'action de la chaleur, dans les liquides organiques, il se dissocie en iodure et iodate conformément à l'équation :



C'est là une caractéristique du corps nouveau obtenu, qui n'est ni un hypoiodite, ni un autre composé oxygéné salin de l'iode.

I. ETUDE DE LA DISSOCIATION

Elle est particulièrement bien mise en évidence par l'action de l'ammoniaque concentrée, qui est un bon solvant de l'iodate, et dans laquelle l'iodure est pratiquement insoluble.

Nous avons pesé sur filtre Schott 2 grammes de l'iodoxyde ; et nous avons fait agir directement la solution ammoniacale ; le solide blanchit. Nous avons laissé filtrer, puis lavé plusieurs fois le résidu par la même solution.

Le filtre a alors été séché à poids constant à 80°.

Nous avons mesuré une perte de poids de 0 gr. 3896.

Après séchage, le solide restant est jaune et sa coloration s'atténue par refroidissement : c'est une caractéristique de l'iodure ; il pèse 1 gr. 6104.

L'évaporation à l'air libre et à la température ordinaire de la solution ammoniacale, conservée à l'abri de la lumière, laisse des cristaux prismatiques qui pèsent 0 gr. 3866.

Ces cristaux noircissent à la lumière ; traités par une solution acide d'iodure de potassium, ils libèrent une quantité d'iode titrée par 80 cm³ 45 d'hyposulfite N/10.

Leur densité, mesurée dans le tétrachlorure à 19°8 et rapportée à l'eau à 4°, a été trouvée égale à 5,1470.

Toutes ces propriétés caractérisent l'iodate d'argent, dont l'état cristallin est décrit par MARIGNAC (1), et dont la densité mesurée par CLARKE (2) est 5,4023. Il diffère nettement de l'iodure ammoniacal cristallisé et des périodates d'argent qui sont tous très fortement colorés.

Si on admet que la dissociation se fait conformément à l'équation donnée, on a :

	EXPÉRIENCE	CALCUL
Poids d'iodure.....	1 g. 6104	1 g. 6118
Poids d'iodate.....	0 g. 3866	0 g. 3882
Dosage du pouvoir oxydant de l'iodate.....	80 cm ³ 45 S ² O ³ Na ² , N/10	82 cm ³ 30

done, concordance des résultats expérimentaux et des calculs qui confirme l'exactitude de l'équation de dissociation.

(1) MARIGNAC. — *Ann. Mines* (5), 9 (1856), 79.

(2) CLARKE. — *Am. J. Sci.* (3), 14 (1877), 281.

1. *Dissociation dans l'eau.* — L'iodoxyde est insoluble dans l'eau ; si on le maintient dans l'eau à l'ébullition pendant 1 heure 30, il change de couleur ; ce n'est plus un solide homogène, il est visiblement mélangé d'iodure, et noircit à la lumière, alors que l'iodoxyde, dans le même temps, reste inaltéré.

La liqueur, filtrée et traitée par une solution d'iodure de potassium acide, se colore en jaune par une faible quantité d'iode dissous : si on rappelle que la solubilité de l'iodate d'argent dans l'eau a été mesurée par NOYES et KOHR (1) de l'ordre de $1,9 \cdot 10^{-4}$ mol./lit., alors que l'iodure est totalement insoluble, on peut admettre que la dissociation a lieu en :



avec transformation instantanée de l'hypoiodite en iodate ; la réaction



succède à la précédente, et l'on observe finalement :



2. *Dissociation en milieu acide.* — La dissociation dans un acide étendu ou concentré peut être considérée comme immédiate ; mais ce qu'on observe dépend de la solubilité de l'iodure et de l'iodate d'argent dans l'acide utilisé, et de l'action sur eux de cet acide.

L'iodure d'argent est pratiquement insoluble dans l'acide nitrique et dans l'acide sulfurique qui sont sans action sur lui à froid ; il en est de même de l'iodate d'argent ; mais l'insolubilité dans l'acide sulfurique est moindre que dans l'acide nitrique, ainsi qu'en témoignent les observations suivantes :

Au contact de l'acide nitrique concentré, l'iodoxyde jauneverd blanchit ; on ne constate ni la formation de vapeurs nitreuses, ni dégagement gazeux d'aucune sorte.

Après traitement sur filtre Schott, lavage et séchage, on mesure une très légère différence de poids : 0 gr. 0629 pour 0 gr. 7329 d'iodoxyde, ce qui correspond à une très faible solubilité de l'iodate dans l'acide nitrique, et à la transformation de l'oxyde d'argent qui reste comme impureté, en nitrate d'argent.

(1) NOYES et KOHR. — *Z. physik. Chem.*, 42 (1903), 336.

Aucune autre réaction secondaire n'a lieu, car, si on reprend le solide restant par l'ammoniaque concentrée, on a séparation d'iodure et d'iodate cristallisé, en quantités égales à celles que donne l'équation de dissociation.

L'acide sulfurique provoque de même la dissociation, mais on voit apparaître des quantités d'iode variant avec la concentration de l'acide ; avec l'acide à 66° Baumé, la chaleur dégagée est telle qu'un peu d'iode est vaporisé.

C'est avec *l'acide chlorhydrique*, dans lequel les produits de la dissociation sont légèrement solubles, qu'on observe la réaction secondaire de l'iodure sur l'iodate.

A la dissociation :



succède :



La réaction est totale ; de telle sorte qu'elle met en liberté une quantité d'iode égale à celle qui entre dans la constitution du composé ; elle mesure le pouvoir oxydant de l'iodate, et, peut-on dire, le pouvoir oxydant de l'iodoxyde. *Elle donne donc une méthode de dosage de la combinaison, et par conséquent un indice de fin de fixation au cours de la préparation.*

Si l'acide chlorhydrique est étendu, l'action est lente ; s'il est concentré, il y a apparition d'iode, qui ne se dissout que partiellement, et reste en flocons noirs dans la solution à peine colorée. L'iode ainsi apparu, dissous dans l'iodure de potassium, peut être titré par l'hyposulfite N/10, même en présence de l'iodure d'argent précipité au moment de l'addition d'iodure de potassium, et qui ne se redissout qu'incomplètement.

DOSAGE POUR 1 GR. D'IODOXYDE

Obtenu : 40 cm³ 3 d'hyposulfite N/10.

Calculé : 41 cm³ 1 d'hyposulfite N/10.

La résidu d'iodure était 0 gr. 7974, au lieu de 0 gr. 967 théorique, en raison de la solubilité indiquée.

3. *Dissociation dans les liquides organiques.* — Nous avons vu, dans l'étude de la préparation, que l'iodoxyde n'était pas dissocié dans le tétrachlorure de carbone, le benzène, le toluène purs et anhydres. Toutefois, si le contact avec le benzène et le toluène excède de beaucoup le temps nécessaire à la fixation de l'iode, le produit change de couleur, il prend la teinte plus

claire de l'iodure et acquiert le pouvoir de noircir à la lumière solaire comme l'iodate ; cette transformation s'accuse si on maintient le solvant à l'ébullition.

D'autres liquides organiques ont été essayés : l'alcool absolu, l'alcool méthylique à 100° ; l'éther séché sur sodium, l'acétone sèche, le chloroforme, des dérivés éthyléniques : le trichloréthylène, le cyclohexène. Dans tous ces liquides, l'iodoxyde est pratiquement insoluble, et se dissocie plus ou moins rapidement, ainsi que permet de le constater son changement d'aspect et son manque d'homogénéité.

En général, son pouvoir oxydant reste constant ; mais, si on utilise, par exemple, le trichloréthylène, qui est instable à la lumière et se décompose avec formation d'acide chlorhydrique, la réaction secondaire de l'iodure sur l'iodate, décrite en milieu acide, a lieu, et le solvant se colore par la dissolution de l'iode ainsi libéré.

4. *Dissociation par la chaleur.* — Introduisons un poids connu d'iodoxyde dans un tube fermé et taré ; chauffons-le par immersion dans un mélange d'eau et d'acide sulfurique, qui constitue un milieu transparent permettant l'observation du solide en expérience, et dont la température s'élève lentement au fur et à mesure que la solution se concentre.

Jusqu'à 140°, aucune trace de fusion ; l'iodoxyde ne laisse dégager aucune vapeur d'iode provenant de sa décomposition ; mais sa couleur fonce et devient orangée ; cette coloration disparaît par refroidissement et le solide reprend la couleur de l'iodoxyde.

Vers 170°, sa couleur s'estompe vers le blanc.

Si on limite l'observation à ce qu'on obtient à 170°, on constate, après avoir brisé la pointe effilée, qu'il n'y a pas eu de perte de poids, donc pas de décomposition libérant de l'oxygène ou un dérivé volatil de l'iode.

Si on élève la température entre 450° et 500°, on mesure une perte de poids qui correspond à l'oxygène de l'iodate qui existerait dans le mélange en proportion indiquée par l'équation de dissociation, c'est-à-dire à l'oxygène de l'iodoxyde. Puis la masse fond en donnant un liquide rouge foncé qui sublime lentement en déposant un solide jaune, et qui laisse, par refroidissement, une masse cornée jaune-verdâtre ; ce sont les caractéristiques de l'iodure d'argent dont le point de fusion est donné par les différents auteurs entre 450° et 588°.

La chaleur a donc le même effet que les milieux ionisants :

la dissociation se fait en iodure et iodate. Elle semble avoir lieu entre 140 et 150°, température à laquelle s'accuse le changement d'aspect, dû vraisemblablement à un changement de forme de l'iodure. Cette température correspond, en effet, à celle donnée par TAMMANN, ou par TUBANDT à EGGERT (144°6) (1) ou par COHEN et DOBBENBURGH (145°) (2) comme étant le point de transformation de la forme hexagonale de l'iodure d'argent en sa forme cubique ; toutefois, nous n'avons pas déterminé de formes cristallisées nettes pour les corps constituant le résidu solide.

En somme, l'iodoxyde d'argent est relativement stable ; mais ses propriétés spécifiques ne peuvent être étudiées qu'au-dessous de 140°, sinon ce sont celles du mélange d'iodure et d'iodate qu'on met en évidence.

Ce sont encore les produits de la dissociation que l'on caractérise *par l'action des bases*.

Nous avons vu que l'ammoniaque concentrée permet de séparer l'iodure et l'iodate.

5. *Action d'une solution concentrée de potasse*. — A son contact, l'iodoxyde noircit ; si on prolonge l'action à l'ébullition, la solution reste claire et toute la masse solide est transformée.

Si on filtre, et qu'on acidifie la liqueur pour neutraliser la potasse en excès, et pour passer en milieu acide, on libère, par addition d'iodure de potassium, de l'iode qui reste en solution, et qui peut être titré.

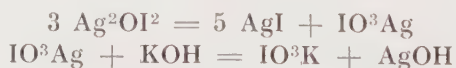
Essai sur 1 gr. 562 du composé :

dosage de l'iode libéré : 63 cm³ d'hyposulfite N/10 ;

l'iode de la combinaison serait titré par : 64 cm³ 2 d'hyposulfite N/10.

On sait que l'iodate d'argent est immédiatement décomposé par la potasse, même à froid, et que les lessives alcalines noircissent l'iodure avec formation d'oxyde, mais la réaction est très incomplète, même à l'ébullition.

On peut donc admettre que l'action de la potasse sur l'iodoxyde se traduit par une dissociation en iodate et iodure d'argent, avec réaction secondaire de l'excès de potasse sur l'iodate ; on a :



(1) TUBANDT et EGGERT. — *Z. anorg. Chem.*, 110 (1920), 196.

(2) COHEN et DOBBENBURGH. — *Z. physik. Chem.*, 137 (1928), 289.

L'iodate de potassium soluble réagit totalement sur l'iodure de potassium ajouté et sur celui qui résulte de la transformation partielle de l'iodure d'argent.

C'est ce qui explique que la solution filtrée ait le même pouvoir oxydant que l'iodoxyde, et que le solide restant soit un mélange d'oxyde et d'iodure d'argent.

Aucun sel d'argent ne passe en solution, car l'addition d'iodure de potassium ne donne pas de précipité d'iodure d'argent.

Remarquons que l'action des bases, comme celle des acides, est gênée par l'insolubilité pratiquement totale de l'iodure d'argent.

Les différents cas qui viennent d'être étudiés montrent que la dissociation de l'iodoxyde conduit à l'iodure et l'iodate qui donnent au composé son pouvoir oxydant. En aucun cas on observe la formation d'hypoiodite. Cette propriété caractéristique est encore confirmée par l'action de l'anhydride arsénieux et de l'hyposulfite de soude qui ne sont pas oxydés et qui agissent à la façon de tous les milieux ionisants.

6. *Action de l'anhydride arsénieux.* — La solution arsénieuse alcaline n'a pas son pouvoir réducteur modifié après contact prolongé, même à l'ébullition, avec l'iodoxyde d'argent ; on le contrôle, avant et après l'action, par une solution titrée d'iode.

Elle agit comme la potasse, en provoquant la dissociation de la combinaison.

La liqueur arsénieuse acide agit de façon analogue ; mais la réaction secondaire de l'iodure sur l'iodate en milieu acide, déjà étudiée, a lieu dans les limites de la solubilité de l'iodure d'argent, libérant de l'iode, tandis que l'iodate non décomposé oxyde l'anhydride arsénieux ; tout se passe donc comme si l'anhydride arsénieux était directement oxydé par l'iodoxyde ; de telle sorte que l'évaluation quantitative de cette action donne une mesure du pouvoir oxydant de Ag^2OI^2 .

Une liqueur acide arsénieuse décimormale a servi à titrer une eau de Javel commerciale diluée.

0 gr. 927 de l'iodoxyde d'argent ont été traités par 60 cm³ de cette liqueur arsénieuse ; la transformation de l'iodoxyde est rapide ; on a un résidu d'iodure d'argent.

La solution filtrée a été titrée en retour par l'eau de Javel précédemment dosée, soit 24 cm³ 6, ce qui correspond à une oxydation de 37 cm³ 35 de la solution arsénieuse.

Or, le pouvoir oxydant de l'iodoxyde s'exprimerait théoriquement par 38 cm^3 1 de liqueur arsénieuse.

L'anhydride arsénieux solide, mélangé à l'iodoxyde, et chauffé à 135° , température inférieure à celle de la dissociation de Ag^2OI^2 , n'est pas davantage oxydé ; en effet, si on le dissout ultérieurement dans un excès de potasse, son pouvoir réducteur vis-à-vis de l'iode n'est pas modifié.

Cette action montre tout particulièrement la stabilité de l'iodoxyde.

7. *Action de l'hyposulfite de soude*. — 1 gr. 590 d'iodoxyde ont été traités par 70 cm^3 d'hyposulfite N/10 ; le contact a été prolongé à froid, en flacon bouché, pendant 24 heures ; puis la solution a été chauffée au-dessous de 100° , et filtrée.

On constate, par titrage à l'iode, que le pouvoir réducteur de l'hyposulfite n'a pas changé ; donc pas d'oxydation à l'état de tétrathionate ou de sulfate, ni à l'état de sulfite, car la solution additionnée d'acide sulfurique étendu ne dégage pas d'anhydride sulfureux et précipité du soufre.

Le résidu solide est très nettement un mélange peu homogène dans lequel domine la teinte vert-jaune de l'iodure ; il n'est plus oxydant ; il pèse : 1 gr. 256.

On peut en séparer les deux éléments : on le traite par une solution saturée d'iodure de potassium ; il se dissout en presque totalité : on isole un résidu noir de sulfure d'argent. Après plusieurs lavages du filtre avec la solution concentrée d'iodure de potassium, on étend le liquide de filtration avec de l'eau distillée ; on voit l'iodure d'argent précipiter : soluble dans l'iodure de potassium concentré, il est pratiquement insoluble en solution très étendue.

Une nouvelle filtration de la liqueur étendue permet la séparation totale de l'iodure d'argent qui pèse 1 gr. 221.

En résumé, on a :

1 gr. 590 d'iodoxyde dissocié en donnant :

1 gr. 221 d'iodure d'argent,

et 0 gr. 030 de sulfure d'argent.

Ce qui concorde avec l'explication suivante :

Dans l'hyposulfite, il y a dissociation de Ag^2OI^2 suivant l'équation déjà donnée, avec formation de 1 gr. 281 d'iodure et 0 gr. 309 d'iodate (quantités théoriques) ; l'iodate dissous n'oxyde pas l'hyposulfite dont le pouvoir réducteur reste inchangé ; tandis que l'iodure, au contact de l'hyposulfite, noircit avec formation de sulfure d'argent.

Si on admet que la différence entre 1 gr. 221 d'iodure séparé et le poids provenant de la dissociation a été transformée en sulfure, on calcule que le poids de sulfure restant dans le mélange solide est de 0 gr. 0316 ; or, nous avons pesé 0 gr. 030 de sulfure, ce qui donne un poids total de 1 gr. 252, et nous avons obtenu un résidu de 1 gr. 256.

Il est donc ainsi établi de façon indiscutable que, dans tous les cas, la dissociation de l'iodoxyde d'argent se fait d'après le même mécanisme :



II. ACTION DES HALOGÈNES

Si l'iodoxyde d'argent solide est traité par une solution de chlore ou de brome dans le tétrachlorure de carbone anhydre, l'iode est instantanément déplacé et s'élimine, colorant en violet le solvant.

Il est préférable de ne pas prolonger le contact dans la solution concentrée de chlore ou de brome, car il y a formation de chlorure ou de bromure d'iode qui limite l'action.

Au contact du chlore ou du brome gazeux, l'iodoxyde se recouvre d'une couche brune d'iode qu'on sépare par chauffage modéré, ou par lavage avec un solvant anhydre de l'iode.

Ayant fait agir une solution de brome ou de chlore dans le tétrachlorure, nous avons répété les lavages du solide restant jusqu'à complète élimination de l'iode ; le résidu a été pesé, et nous avons répété la suite des précédentes opérations pour nous assurer, par la constance du poids obtenu, que l'action était terminée.

1. *Action du brome.* — La perte de poids constatée est inférieure à celle qui résulterait de la simple substitution du brome à l'iode ; rapportée à la molécule-gramme d'iodoxyde, elle a été constamment voisine, dans les nombreux essais, de 62 gr., alors que la substitution du brome à l'iode s'accuserait par une différence de poids de 94 gr.

Le solide restant est un solide blanc, qui noircit à la lumière, tandis que l'iodoxyde y reste pratiquement inaltéré ;

— il libère du brome par action de l'acide sulfurique et du permanganate de potassium ;

— des vapeurs d'iode se dégagent si on le chauffe vers 200° ;

— il conserve le même pouvoir oxydant que l'iodoxyde dont il provient, c'est-à-dire que, traité par une solution acide d'iodure de potassium, il libère une quantité d'iode égale à celle que libérerait le poids d'iodoxyde qui lui a donné naissance, traité de façon identique.

Ces propriétés permettent d'attribuer au mélange la constitution :



dont la masse de 1.270 gr., se substituant à 3 molécules-grammes d'iodoxyde, soit 1.458 gr., correspondrait à une perte de poids de 62 gr. 6 pour une molécule-gramme.

L'action du brome est donc, en réalité, une dissociation de l'iodoxyde, d'après l'équation donnée, avec substitution incomplète du brome à l'iode de l'iodure ; on sait, en effet, que l'action du brome sur l'iodure d'argent est réversible et incomplète (1).

2. *Action du chlore.* — On constate de même que la perte de poids rapportée à la molécule-gramme est de 122 gr. inférieure à la différence de poids de 183 gr. qui résulterait de la substitution totale du chlore à l'iode de l'iodoxyde.

Le solide restant noircit rapidement à la lumière ;

— il dégage du chlore par action de l'acide sulfurique et du permanganate de potassium ;

— de l'iode se dégage par élévation de température ;

— il a le même pouvoir oxydant que l'iodoxyde dont il provient.

L'action du chlore est identique à celle du brome : il provoque la dissociation de l'iodoxyde, et se substitue partiellement à l'iode de l'iodure d'argent ainsi formé.

Le mélange séparé ayant la composition :



sa masse de 1.092 gr. se substituant à celle de 3 molécules-grammes d'iodoxyde, soit 1.458 gr., correspond à une différence de poids de 122 gr. pour une molécule.

(1) PASCAL. — *Traité de Chimie Minérale*, t. VIII, p. 595.

En résumé : le brome et le chlore provoquent d'abord la dissociation du sel :



L'iode de l'iodate n'est pas déplacé, tandis que le chlore et le brome se substituent à l'iode dans l'iodure ; la réaction plus exothermique avec le chlore est plus complète qu'avec le brome.

Conclusion : Tout ce qui précède établit, d'une manière indiscutable, la naissance d'une espèce chimique nouvelle qui n'avait aucun représentant jusqu'ici.

Le composé argentique obtenu est un sel qui se comporte comme tel vis-à-vis des acides et des bases ; la dissociation en milieu ionisant a lieu comme en présence de l'eau, mais à cause de la très faible solubilité de l'iodure d'argent et de l'iodoxyde, les actions sont lentes.

La stabilité de la combinaison est relativement grande, puisque la décomposition par l'action de la chaleur n'a lieu qu'au-dessus de 140°.

ETUDE DU RADIOGRAMME

L'identité de l'espèce chimique ainsi obtenue est confirmée par l'étude de son spectre de rayons « X », d'après la méthode de DEBYE et SCHERRER.

La comparaison du radiogramme à celui de l'oxyde d'argent et à celui de l'iodure d'argent produits dans les mêmes conditions expérimentales, montre qu'il ne s'agit pas d'une adsorption d'iode par l'oxyde, ni d'une combinaison de même forme que celle de l'iode et de l'argent.

Les clichés ont été obtenus en exposant, pendant des temps variant de 18 à 30 heures, les poudres finement broyées, au rayonnement d'un tube à anticathode de molybdène :

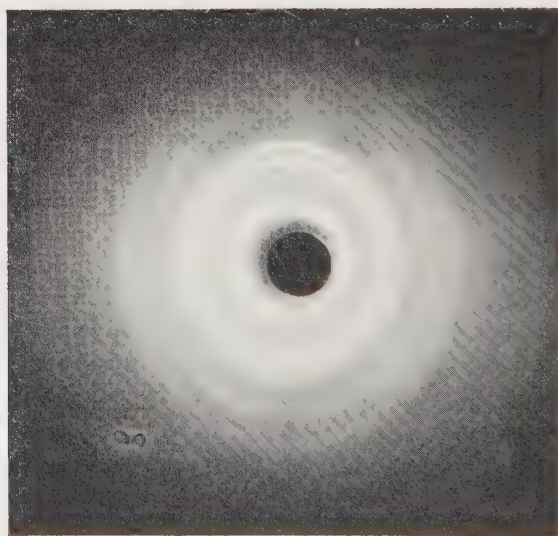
Ag^2OI^2 : un cliché 18 heures ; un autre cliché 30 heures.

Ag^2O : 20 heures.

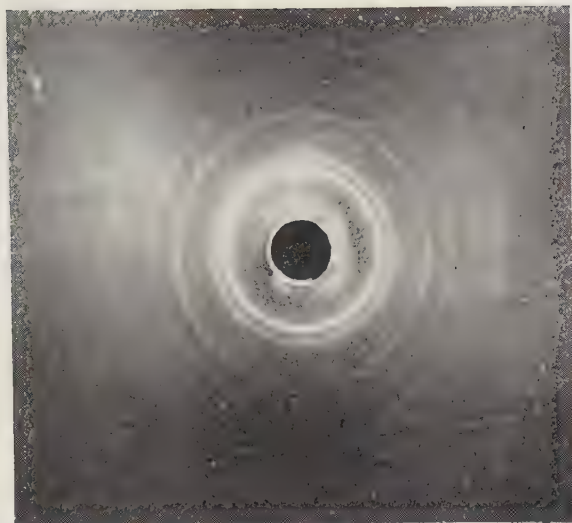
Ag I : 30 heures.

La mesure de ces clichés permet d'établir le tableau des équidistances absolues « d » des plans réticulaires, classées par ordre de valeur croissante, ainsi que les intensités relative des raies.

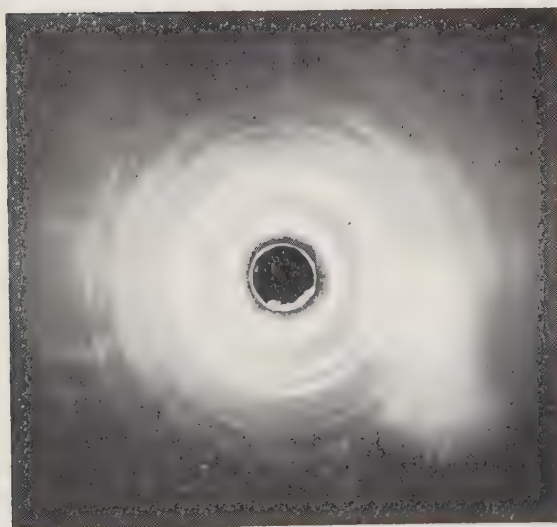
IODOXYDE D'ARGENT Ag^2OI^2		OXYDE D'ARGENT Ag^2O		IODURE D'ARGENT AgI	
Intensités	« d »	Intensités	« d »	Intensités	« d »
1/2	0,847	1	1,078	2	1,078
5	1,064	1	1,259	1	1,137
1	1,112	3	1,402	4	1,230
4	1,204	1/2	1,632	5	1,304
6	1,277	1	1,832	4	1,462
2	1,338	5	2,320	1/2	1,585
5	1,425	9	2,665	8	1,889
5	1,496	2	3,020	9	2,249
1	1,697			4	2,559
8	1,889			1	2,938
9	2,226			10	3,856
4	2,489				
1	2,739				
10	3,419				



Cliché 1 : Iodoxyde d'argent Ag^2OI^2



Cliché II : Oxyde d'argent Ag²O



Cliché III : Iodure d'argent AgI

CHAPITRE II

COMBINAISONS DU TYPE MeOI^2 ou Me^2OI^2 OBTENUES AVEC LES DIFFÉRENTS OXYDES BASQUES

Le type de combinaison réalisé avec l'oxyde d'argent et l'iode peut-il être obtenu avec d'autres oxydes métalliques ? C'est ce qu'établit la suite de notre travail.

Nous avons essayé :

- les oxydes des alcalins ;
- les oxydes anhydres des alcalino-terreux ;
- les oxydes mercurieux et mercurique ;
- les oxydes de plomb : PbO et Pb^2O ;
- les oxydes de cuivre : CuO et Cu^2O ;
- les oxydes anhydres de magnésium, de zinc et de cadmium.

Dans tous ces essais, les méthodes de fixation de l'iode décrites pour la préparation de l'iodoxyde d'argent ont été employées ; en particulier tout ce qui a été dit, relativement au choix des solvants organiques chimiquement inactifs, est valable. L'action directe de la vapeur d'iode sur l'oxyde à diverses températures, en récipient sec et clos, à l'abri de la lumière, ainsi que l'action des deux corps solides l'un sur l'autre par broyage dans un mortier de silice et chauffage, sont les deux méthodes de préparation qui ont le plus souvent permis d'aboutir à un résultat positif.

ACTION DE L'IODE SUR L'OXYDE DE SODIUM

Etude du composé Na^2OI^2

1. L'oxyde utilisé dans une première série d'expériences a été préparé par nous d'après la méthode indiquée par RENGADE (1) : dans une atmosphère insuffisante d'oxygène pur, combustion du métal dont l'excès est distillé dans le vide absolu.

Des trois modes de préparation des iodoxydes, nous n'avons retenu, dans ce cas, que la fixation au sein d'un solvant organique, en raison de l'extrême altérabilité de l'oxyde à l'air humide. Sans pesée préalable, permettant de suivre quantitativement la réaction, l'oxyde a été passé directement du tube où il venait d'être préparé, dans une solution d'iode dans le tétrachlorure de carbone anhydre.

Nous avons observé une rapide décoloration. Des quantités d'iode ont été successivement ajoutées jusqu'à ce que le tétrachlorure reste coloré par l'iode en excès.

Après décantation, le solide a été lavé au solvant pur et séché dans un exsiccateur en présence d'anhydride phosphorique.

Blanc, amorphe, entièrement soluble dans l'eau, sans dégagement apparent de chaleur, il donnait une solution qui, additionnée d'acide chlorhydrique, libérait de l'iode, qui, dosé, correspondait sensiblement à la combinaison Na^2OI^2 , de même forme que la combinaison obtenue avec l'oxyde d'argent.

2. Nous avons renouvelé nos essais avec l'oxyde de sodium anhydre préparé par la Société d'Electrochimie et d'Electrometallurgie d'Ugines.

Il se présente en petits grains réguliers gris et blancs, très durs, sans traces de cristallisation ; sous cette forme, il est moins altérable à l'air humide que l'oxyde pulvérulent.

L'échantillon contenait un faible pourcentage de bioxyde,

(1) RENGADE. — *Thèse Paris* (1927).

car sa solution dans l'eau, additionnée d'un excès d'acide sulfurique concentré, décolorait le permanganate ; et elle libérait l'iode d'une solution acide d'iodure de potassium.

L'analyse sur 0 gr. 5 a donné une quantité d'iode libéré qui a été titrée par 5 cm³ 4 d'hyposulfite N/10 ; ce qui correspond à 4,2 % de bioxyde.

D'autre part, la recherche du calcium par formation d'oxalate a été positive ; le calcium y était en impureté à l'état de traces.

ACTION DE L'IODE EN SOLUTION DANS UN SOLVANT ORGANIQUE

Sous cette forme, l'oxyde anhydre de sodium fixe très lentement l'iode dissous, et la fixation reste superficielle.

Nous avons amélioré le taux de fixation en broyant les grains sous une couche de tétrachlorure ; mais au cours de cette manipulation, il est impossible de se mettre à l'abri de l'absorption de l'humidité de l'air qui entraîne la formation de soude se combinant facilement à l'iode.

Nous avons alors procédé comme suit :

- pesée d'1 gramme d'oxyde ;
- pesée de 4 gr. 10 d'iode, poids correspondant à la réaction totale pour la formation de Na^2OI^2 ;
- dessiccation de 250 cm³ de toluène pur par l'oxyde de sodium ;
- mise en contact rapide dans le toluène des corps précédemment pesés ;
- agitation mécanique avec des billes de verre séchées, dans un flacon de verre bouché liège.

L'agitation a été poursuivie jusqu'à ce que nous ayons constaté l'usure complète des grains d'oxyde, réduits alors en une poudre impalpable. A ce moment, le toluène restait coloré fortement par de l'iode dissous. Le flacon, qui n'a été à aucun moment ouvert, a été abandonné à la lumière diffuse. La décoloration a été en s'accroissant et pouvait être considérée comme totale au bout de deux mois. En réalité, une faible teinte rose persistait, due à un faible excès d'iode non combiné.

Ayant décanté le toluène, nous avons séparé un corps gris qui, lavé au solvant pur, ne cédait pas d'iode, et qui, séché, d'abord dans un exsiccateur, puis à l'air libre, à 80° (il n'est

pas sensible immédiatement à l'action de l'humidité), faisait place à une poudre très homogène blanche.

Cette synthèse nous permet donc bien d'attribuer au nouveau composé obtenu la formule Na^2OI^2 ; et ceci, malgré la présence du bioxyde comme impureté. Nous avons vérifié que celui-ci absorbe l'iode dissous dans le toluène, avec formation probable de périodate neutre, de telle sorte que la quantité d'iode absorbée est sensiblement la même que si l'oxyde était pur, et les propriétés du mélange finalement obtenu sont peu différentes de celles de l'iodoxyde pur.

PROPRIÉTÉS DE L'IODOXYDE DE SODIUM

I. ETUDE DE LA DISSOCIATION. — Le solide pulvérulent ainsi préparé est entièrement soluble dans l'eau ; il absorbe à la longue l'humidité de l'air, et prend une consistance pâteuse comme l'iodure et l'iodate de sodium. Cependant, il est possible de le manipuler et même de le sécher à l'air libre sans qu'il s'altère.

Si on admet qu'il possède des propriétés identiques à celles de l'iodoxyde d'argent, auquel il ressemble par sa formation, l'équation de sa dissociation doit être :



Cette dissociation est totale dès qu'on met le corps en solution dans l'eau, et comme l'iodate et l'iodure formés sont également solubles, l'addition d'un acide détermine la réaction de ces deux corps l'un sur l'autre, en libérant une quantité d'iode égale à celle que contient l'iodoxyde ; le dosage de l'iode ainsi libéré donne une mesure *du pouvoir oxydant* de la combinaison ; il peut être un indicateur de fin de réaction au cours de la préparation de l'iodoxyde.

Le dosage, par l'hyposulfite N/10, de l'iode libéré par addition d'acide chlorhydrique, a donné 10 cm³ 9 pour 0 gr. 2 de la substance ; or l'iode contenu dans 0 gr. 2 du corps pur Na^2OI^2 serait titré par 12 cm³ 6. On ne mesure donc que les 86 % du pouvoir oxydant théorique, résultat que nous ne discutons pas en raison de l'ignorance où nous sommes de la réaction quantitative de l'iode sur le bioxyde de sodium en milieu anhydre ; bioxyde qui, ainsi que nous l'avons dit, existe comme impureté dans l'oxyde utilisé pour la préparation.

II. ACTION DE LA CHALEUR. — Chauffé à l'air libre, le composé ne perd pas d'iode et aucune transformation extérieure n'apparaît jusqu'à 200°.

Au-dessus de 200°, la masse devient pâteuse et se décompose ensuite ; on peut admettre que la dissociation précédant cette fusion serait celle de l'iodate.

Or, NaI fond à 651° et IO^3Na se décompose avant de fondre ; il faut donc admettre que le mélange des 2 sels (dans les proportions 5 NaI, IO^3Na) constitue un mélange fondant à une température beaucoup plus basse, ou bien qu'on assiste en réalité à la fusion du corps Na^2OI^2 . Quelle que soit l'explication adoptée, elle comporte l'existence du composé d'addition.

III. ACTION DES HALOGÈNES. — 1. *Action du brome.* — L'action d'une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone anhydre sur l'iodoxyde de sodium est instantanée ; de l'iode est libéré ; après lavage au solvant pur, jusqu'à complète élimination de l'iode déplacé, et séchage, on mesure une perte de poids :

Essai sur 0 gr. 282 : perte de poids, 0 gr. 062 ;

la perte de poids correspondant à la substitution totale du brome à l'iode serait : 0 gr. 083 ;

la perte mesurée en est les 5/6°.

Le solide restant après l'action du brome est blanc, déliquescent, entièrement soluble dans l'eau ; sa solution additionnée d'acide chlorhydrique et d'iodure de potassium libère de l'iode ; additionnée de permanganate en solution sulfurique, elle dégage du brome.

Dans l'essai précédent, le dosage du résidu solide additionné d'iodure de potassium acide, se fait par 14 cm³ 8 d'hyposulfite N/10 ; tandis que le pouvoir oxydant de l'iodoxyde traité s'exprimerait par 15 cm³ 2 : on peut donc dire que le pouvoir oxydant n'a sensiblement pas varié.

Si nous rapprochons ces résultats de ceux obtenus pour l'iodoxyde d'argent, nous pouvons interpréter les résultats de la façon suivante :

— dissociation de l'iodoxyde en iodate et iodeure ;

— substitution du brome à l'iode de l'iodure qui, d'après l'équation déjà écrite, contient les 5/6° de l'iode du composé d'addition ;

— l'iodate restant inaltéré conserve au mélange le pouvoir oxydant de l'iodoxyde.

2. *Action du chlore.* — Le chlore sec en solution dans le tétrachlorure anhydre agit comme le brome : de l'iode est éliminé ; les lavages au solvant pur sont répétés jusqu'à complète élimination de l'iode déplacé.

Essai sur 0 gr. 282 : perte de poids : 0 gr. 130 ;

la perte de poids correspondant à la substitution totale du chlore à l'iode serait de : 0 gr. 162 ;

la perte mesurée en est les 5/6°.

Le solide restant, blanc, est entièrement soluble dans l'eau et la solution a le même pouvoir oxydant que l'iodoxyde dont il provient ; l'iode, libéré par une solution d'iodure de potassium acide, est titré par 14 cm³ 8 d'hyposulfite N/10, comme dans l'essai précédent.

D'où interprétation identique : dissociation de l'iodoxyde en iodure et iodate et substitution du chlore à l'iode de l'iodure, l'iodate restant inaltéré et conservant au mélange le même pouvoir oxydant que celui de l'iodoxyde dont il provient.

Etant donnée la stabilité de l'hypochlorite de sodium, on pouvait se demander si le mécanisme de la réaction n'était pas le suivant : substitution du chlore à l'iode, pour obtenir le dérivé $\text{Na}^2\text{O Cl}^2$, dissocié dans l'eau en chlorure et hypochlorite.

La variation de poids mesurée montre déjà qu'il n'en est pas ainsi ; d'autre part, s'il y avait formation d'hypochlorite, la solution obtenue en dissolvant le résidu restant après l'action du chlore, oxyderait la liqueur arsénieuse alcaline : nous avons vérifié qu'il n'en était rien.

On pouvait supposer également que le composé Na^2OI^2 était dissocié pendant les opérations de lavage et de séchage suivant sa préparation, et que l'action du chlore et du brome s'effectuait sur les produits de la dissociation : iodure et iodate.

Nous avons donc repris l'expérience sous une forme différente : on sait que le composé a été obtenu au sein du toluène anhydre sous la forme d'une poudre impalpable ; nous avons donc, après agitation, prélevé une certaine quantité de liquide qui retenait en suspension l'iodoxyde. C'est dans le toluène lui-même que nous avons fait barboter le chlore sec.

La substitution du chlore à l'iode s'est opérée de façon identique à ce qui a été décrit ; et nous avons vérifié que le résidu lavé au solvant pur, mais non séché, pour éviter sa

dissociation, n'avait aucune action sur la liqueur arsénieuse alcaline.

L'interprétation déjà donnée est donc exacte : le chlore et le brome provoquent la transformation de Na^2OI^2 en iodure et iodate, les deux halogènes réagissant ensuite sur l'iodure.

En résumé : l'iodoxyde de sodium, corps soluble, possède les mêmes propriétés caractéristiques que l'iodoxyde d'argent. la dissociation en iodure et iodate en milieu ionisant permettant l'interprétation des principaux faits observés. L'action de la chaleur, celles du Br et du chlore montrent que le corps Na^2OI^2 est bien une espèce chimique nouvelle.

Des essais rapides de fixation de l'iode sur *l'oxyde anhydre de lithium* Li^2O et sur *les oxydes anhydres des alcalino-terreux* ont été faits.

Ces oxydes fixent l'iode, mais nous n'avons pu étudier toutes les modalités de la réaction, et nous n'avons pu obtenir que des fixations superficielles ou incomplètes qui ne nous ont pas permis d'isoler des produits purs.

ACTION DE L'IODE SUR LES OXYDES DU MERCURE

Etude des composés HgOI^2 et Hg^2OI^2

Combinaison de l'oxyde mercurique et de l'iode

Les essais ont été faits avec l'oxyde jaune et l'oxyde rouge.

L'oxyde jaune a été obtenu en précipitant par la potasse le chlorure mercurique ; lavé jusqu'à neutralité des eaux de lavage, le précipité a été séché à 200° .

L'oxyde rouge a été obtenu par décomposition à température élevée du nitrate mercurique.

On sait que ces deux formes de l'oxyde mercurique ne diffèrent que par la grosseur des grains, ainsi que l'ont suggéré, après GAY-LUSSAC (1), OSTWALD et SHICK (2). Du reste, la couleur de l'oxyde rouge tend vers celle de l'oxyde jaune, à mesure qu'on le pulvérise plus finement. L'étude des spectrogrammes de rayons X des deux poudres apporte une preuve de leur identité (3), preuve d'ailleurs discutée par KOLKMEIJER (4). De telle sorte que les différences des propriétés physiques et chimiques constatées semblent bien n'être dues qu'à l'état de division.

Ces différences, au point de vue des actions chimiques, sont notables (5). Pour nous, nous allons montrer que, dans le cas de l'action de l'iode, les deux oxydes se comportent de façon très différente.

(1) GAY-LUSSAC. — *C.R.*, 16 (1843), 309.

(2) OSTWALD. — *Z. physik. Chem.*, 18 (1895), 159. — SCHICK. — *Bull. Soc. Chim.*, 32 (1904), 6.

(3) LÉVI. — *Gazz. Chim. ital.*, 54 (1929), 709.

(4) KOLKMEIJER. — *Z. physik. Chem.*, 138 (1928), 311.

(5) SPELTA. — *Gazz. Chim. ital.*, 34 (1904), 262.

SYNTHÈSE DE L'IODOXYDE MERCURIQUE

1. Action de la vapeur d'iode

Si nous comparons les augmentations de poids subies en des temps égaux par le même poids des deux oxydes, soit 1/100^e de mol.-g., on a :

	TEMPS	AUGMENTATION DE POIDS (pour 1/100 mol. g. théorique : 2 gr. 54)	
		Oxyde jaune	Oxyde rouge
Température : 20°	22 heures	0,0253	0,0132
	6 jours	0,1249	0,0492
	11 —	0,2555	0,0948
	18 —	0,4215	0,1308
Température : 40°	22 heures	0,1769	0,0469
	46 —	0,3111	0,0755
	76 —	0,3969	0,0873
	100 —	0,4281	0,0919
	147 —	0,5157	0,0955
	191 —	0,5286	0,0975
	317 —	0,5441	0,1015

Tandis que la vitesse de fixation va lentement en décroissant pour les deux corps en expérience, on parvient, pour l'oxyde rouge, après 317 heures de contact, à un poids constant ; et la courbe de fixation de l'iode sur l'oxyde jaune se prolonge en une branche à peine inclinée sur l'horizontale, ce qui laisse prévoir un temps fort long pour parvenir à une réaction complète à 40°.

Cette réaction complète peut être obtenue à plus haute température. Si on maintient l'oxyde jaune, saturé d'iode à 40°, dans la vapeur d'iode à 80°, on mesure de nouveau une notable augmentation de poids, tandis que le solide prend une teinte rouge de plus en plus accusée.

Bien que la température soit élevée, la vitesse de fixation est lente, et il faut environ 150 heures de contact pour parvenir à un poids constant ;

pour 2 gr. 16 d'oxyde mis en expérience,
poids final : 4 gr. 30,

poids théorique pour HgOI^2 : 4 gr. 70.

soit un rendement de 91,5 %.

Il faut tenir compte de la volatilité des solides en expérience. Aussi donnons-nous, à la combinaison ainsi obtenue et par comparaison avec celles que nous avons déjà décrites, la formule HgOI^2 ; nous l'appellerons *Iodoxyde mercurique*.

L'étude des propriétés et les réactions analytiques confirment l'exactitude de la formule.

2. Combinaison entre les deux constituants solides

Si on broie, dans un mortier de silice, l'oxyde jaune et un excès d'iode en paillettes, on n'obtient qu'un mélange des deux corps, mais la réaction ne s'amorce pas spontanément, comme dans le cas de l'oxyde d'argent.

Si on chauffe ce mélange en vase clos, à une température voisine de 100° , sa couleur varie assez vite, accusant une combinaison ; un peu d'iode se sublime sur les parois.

Si on répète plusieurs fois la porphyrisation, et si on prolonge le chauffage pendant une centaine d'heures environ, on parvient à la réaction totale, dont le terme est donné par une méthode analytique que nous indiquerons.

Il faut éliminer l'iode en excès, soit par chauffage à l'air libre vers 80° , soit par lavages au tétrachlorure de carbone.

3. Combinaison au sein d'un solvant organique

Par agitation de l'oxyde jaune et d'une solution d'iode dans le tétrachlorure de carbone, on n'observe qu'une réaction très incomplète ; l'essai ne peut être prolongé pour augmenter la quantité transformée, en raison de la dissociation possible du composé. Dans l'éther, le toluène, le benzène, l'acétone, la fixation est plus rapide ; elle peut être totale, mais on sépare un mélange d'iodoxyde non transformé, des corps provenant de sa dissociation partielle, et souvent des combinaisons de ces corps avec le milieu organique.

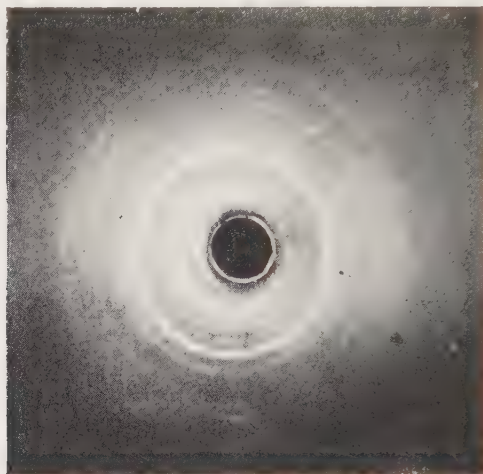
L'oxyde rouge de mercure se montre inactif vis-à-vis de l'iode en solution dans un solvant organique.

PROPRIÉTÉS DE L'IDODOXYDE MERCURIQUE

Le composé obtenu est d'une couleur comparable à celle de l'iodure précipité. Il est rouge, d'apparence amorphe ; il se révèle, à l'examen microscopique, semblable à l'oxyde

jaune dont il provient, tandis que l'iodure a une structure cristalline définie.

Son caractère de composé défini est établi par le radiogramme obtenu, comme pour l'iodoxyde d'argent, par la méthode de DEBYE et SCHERRER, en utilisant le rayonnement d'un tube à anticathode de molybdène.



Cliché IV : Iodoxyde mercurique HgOI^2

La mesure du cliché permet d'établir le tableau des équidistances absolues « d » des plans réticulaires classées par ordre de valeur décroissante, ainsi que les intensités « i » relatives des raies.

i	d
8	3,408
5	2,708
10	2,150
	1,966
6	1,800
3	1,520
1	1,398
3	1,246

Sa propriété chimique essentielle est, comme pour l'iodoxyde d'argent et dans les mêmes conditions, sa dissociation en iodure et iodate mercuriques, conformément à l'équation :



Mais elle s'accuse avec beaucoup plus de netteté, car l'iodure formé est cristallisé en lamelles octaédriques rouges, tandis que l'iodate, amorphe, est blanc ; de plus, les deux corps peuvent être facilement séparés :

soit par la chaleur, qui sublime l'iodure ;

soit par les solvants de l'iodure ;

soit simplement, en milieu liquide, par différence de densités.

I. ETUDE DE LA DISSOCIATION

1. *Stabilité thermique.* — Beaucoup moins stable que l'iodoxyde d'argent, le dérivé mercurique se dissocie entre 110° et 115° ; c'est pourquoi il ne faut pas dépasser 110° au cours de sa préparation.

Chauffé en tube fermé, son aspect change visiblement à cette température ; on n'observe ni fusion, ni dégagement de vapeur d'iode, mais le solide homogène fait place à un mélange d'iodate blanc et d'iodure rouge cristallisé.

A une température légèrement supérieure, l'iodure rouge se transforme en iodure jaune qui est sa forme stable au-dessus de 128°. On sait que la forme jaune est aussi produite à l'état métastable par condensation des vapeurs d'iodure, ou par cristallisation dans un solvant quelconque (1). Aussi, est-ce souvent sous cet aspect que se présente l'iodure provenant de la dissociation de l'iodoxyde, en particulier quand on le chauffe en tube fermé ; mais on ne tarde pas, par refroidissement, à retrouver la forme rouge, stable à la température ordinaire.

Jusqu'à 200°, aucune perte de poids ; mais si, ayant étiré l'extrémité du tube, on en casse la pointe, et qu'on élève la température au delà de 250°, l'iodate se décompose avec départ d'oxygène laissant un résidu d'iodure ; un peu d'iodure se sublime sur les parois du tube et jusque dans la pointe effilée ; mais la perte de poids n'est due qu'à l'oxygène dégagé ; en effet, on mesure une différence de poids égale au poids de

(1) GERNEZ. — *Ann. Chim. Phys.* (7), 29 (1903), 417.

l'oxygène de l'iodate qui existerait dans le mélange en proportion indiquée par l'équation de dissociation. Au-dessus de 400°, l'iodure fondu subit un commencement de décomposition.

Cette étude nous permet de compléter et d'interpréter les résultats de BRUCKNER et de VAUQUELIN (2). BRUCKNER avait indiqué que, si VAUQUELIN n'avait obtenu, à partir de l'oxyde de mercure et de l'iode, que de l'iodure mercurique seul, c'est qu'il avait opéré au-dessus de la température de décomposition de l'iodate. Nous pouvons alors ajouter que si BRUCKNER a recueilli un mélange d'iodure et d'iodate, c'est qu'il a opéré au-dessus de 110°, température à laquelle commence la dissociation de l'iodoxyde.

Rappelons encore que BRUCKNER supposait la formation d'un composé intermédiaire de formule Hg^2OI^2 , alors que la synthèse précédente nous permet d'affirmer qu'il s'agit du composé HgOI^2 .

2. Dissociation au sein des liquides organiques. — Le tétrachlorure de carbone. — J'ai déjà dit que l'oxyde jaune agité avec une solution d'iode dans le tétrachlorure ne donne qu'une réaction très incomplète ; le produit d'addition formé se dissocie et l'oxyde jaune non transformé est visiblement mélangé de cristaux d'iodure rouge.

Si on opère à chaud, en maintenant l'oxyde dans le tétrachlorure à l'ébullition sous réfrigérant à reflux, on ne parvient pas à une meilleure fixation et la dissociation accompagne la réaction d'addition. Un abaissement de température même considérable (on a opéré à — 40°) n'empêche pas la formation d'iodure et d'iodate.

Toutefois, si on met, dans le tétrachlorure froid, l'iodoxyde obtenu par les autres procédés de synthèse, la dissociation est très lente, ce qui permet de laver le produit d'addition au tétrachlorure sans l'altérer. Il n'en est pas de même pour les autres solvants organiques.

L'éther anhydre, l'acétone séchée, l'alcool absolu provoquent une dissociation presque immédiate de l'iodoxyde. Comme ces liquides constituent d'excellents solvants de l'iodure mercurique, on voit la masse de l'iodoxyde diminuer en même temps qu'elle change de couleur et d'aspect, ce qui permet de suivre la dissociation. On obtient un résidu d'iodate

(2) *Loc. Cit.*

blanc, mélangé d'un peu d'iodure non dissous, qui conserve le même pouvoir oxydant que l'iodoxyde dont on est parti.

Au sein de ces solvants, la dissociation peut donc être suivie qualitativement ; la vitesse avec laquelle le produit se décompose semble en rapport avec la constante diélectrique du milieu. C'est ainsi que, dans le tétrachlorure, la dissociation ne se produit qu'au bout d'un temps assez long, alors que, dans l'éther, elle s'accuse rapidement et qu'elle peut être considérée comme immédiate dans l'alcool et l'acétone ; on relève, d'autre part, pour les constantes diélectriques à 20° :

Tétrachlorure	2,24
Ether	4,33
Acétone	21,4
Alcool	25,7

Le benzène et le toluène provoquent également une lente dissociation.

Ayant introduit, dans du toluène pur et sec, les poids d'oxyde jaune et d'iode nécessaires à la combinaison HgOI^2 , nous avons chauffé pendant 4 heures sous réfrigérant à reflux ; la décoloration du toluène a été totale. Le solide, séparé par filtration, était un mélange d'iodure mercurique que nous avons pu complètement séparer par solubilisation dans l'iodure de potassium, et d'un corps jaune, oxydant comme l'iodate, mais dont nous n'avons pas déterminé la composition ; il s'agit vraisemblablement d'une combinaison d'un dérivé du mercure avec le milieu organique. Notons que, dans le cas du toluène, nous nous trouvions à la température de 110°4, température très voisine de celle indiquée pour la dissociation de l'iodoxyde.

3. *Dissociation dans l'eau.* — L'iodoxyde mercurique est insoluble dans l'eau ; il s'y dissocie à l'ébullition en iodure et iodate visibles dans le mélange non homogène qu'on sépare par filtration ; la solution filtrée contient un peu d'iodate dissous, car elle libère de l'iode par addition d'une solution acide d'iodure de potassium.

II. ETUDE DE L'ACTION DES ACIDES

En milieu acide, la dissociation est instantanée, mais on observe la réaction secondaire de l'iodure sur l'iodate, qui peut être plus ou moins complète suivant leur solubilité dans l'acide utilisé. Dans tous les cas, nous avons observé l'apparition d'iode libéré.

Mais nous avons surtout retenu la décomposition *en milieu chlorhydrique*, en raison de l'action ultérieure possible, des acides oxydants, sur l'iodure formé.

Si on traite 1 gr. 185, par exemple, d'iodoxyde par de l'acide chlorhydrique concentré ou même étendu à 10 %, on observe la formation d'iode qui reste en suspension sous forme d'épais flocons noirs ; la liqueur est teintée en jaune par l'iode partiellement dissous. Pour en achever la dissolution, on ajoute de l'iodure de potassium. Si la réaction de l'iodate mercurique sur l'iodure mercurique n'a pas été totale, la décomposition de l'iodate s'achève en présence d'un excès d'iodure de potassium, de telle sorte qu'on retrouve en solution une quantité d'iode qui donne le pouvoir oxydant de l'iodate et par conséquent égale à celle qui était fixée sur l'oxyde de mercure ; on a successivement :



Le dosage de l'iode libéré par l'hyposulfite N/10 donne, dans l'essai, 49 cm³ ; pour 1 gr. 185 du corps pur HgOI², l'iode serait dosé par 50 cm³ 4.

On a donc à la fois une évaluation du pouvoir oxydant et une mesure de la quantité d'iode fixée. Cette réaction a été utilisée au cours de nos préparations, pour suivre la réaction d'addition et pour en apprécier le terme, ainsi que nous l'avons signalé dans les méthodes de préparation.

Ainsi, dans cet essai, nous pouvons dire que le taux de fixation a été de 97,6 %.

III. ETUDE DE L'ACTION DES BASES

1. *Action d'une solution concentrée de potasse.* — A l'ébullition, l'action est immédiate et se traduit par un changement de couleur ; le solide rouge traité fait place à un résidu brun dans lequel on peut séparer de l'iodure mercurique et de l'oxyde mercurique.

La solution filtrée, additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique, libère de l'iode dont la quantité augmente si on ajoute de l'iodure de potassium ; le dosage de l'iode libéré, par l'hyposulfite N/10, donne un résultat égal à celui que l'on obtiendrait par dosage direct de l'iodoxyde. On mesure donc en réalité le pouvoir oxydant de l'iodate provenant de la dissociation ; l'excès de potasse décompose l'iodure avec formation d'oxyde.

2. *Action de l'ammoniaque concentrée.* — La dissociation est immédiate et se traduit par un changement de couleur : le solide rouge fait place à un mélange de deux corps, l'un brun, l'autre blanc.

Ce résidu repris par l'eau s'y dissocie : on voit apparaître de l'iodure mercurique, et la solution libère de l'iode en milieu acide. Il s'agit donc de la formation de complexes ammoniacaux de l'iodure et de l'iodate mercuriques dissociables par l'eau. En effet : l'examen microscopique montre trois sortes de cristaux : des cristaux octaédriques d'iodure, de longs prismes et des cristaux cubiques ; deux complexes de l'iodure sont décrits comme des corps bruns. La solution ammoniacale évaporée laisse un dépôt de cristaux blancs ponctués de cristaux rouges d'iodure.

IV. ETUDE DE L'ACTION DES HALOGÈNES

1. *Action du brome.* — L'action du brome gazeux ou en solution dans le tétrachlorure anhydre provoque le déplacement d'iode, qui peut être totalement éliminé par lavages répétés au tétrachlorure de carbone.

La perte de poids, mesurée après séchage, est inférieure à celle qui résulterait de la substitution totale du brome à l'iode ; par exemple :

Poids initial	1 gr. 400
Poids final	1 gr. 171
Poids pour HgOBr^2	1 gr. 120

Le résidu obtenu est blanc ; il libère, si on le traite par une solution acide d'iodure de potassium, une quantité d'iode égale à celle que libérerait l'iodoxyde dont il provient.

L'étude faite pour les iodoxydes d'argent et de sodium conduit à l'interprétation suivante des résultats :

— en premier lieu, dissociation :



— en second lieu, substitution du brome à l'iode de l'iodure, l'iodate restant inaltéré ; on sait, d'après MOISSAN et FILHOL (1), que cette substitution est complète.

(1) *Traité de Chimie Pascal*, t. VIII, p. 1042.

Le mélange restant est donc composé de bromure et d'iodate mercuriques, qui conservent au corps obtenu le même pouvoir oxydant que celui de l'iodoxyde. Sa masse :

$$5 \text{ HgBr}^2 + (\text{IO}^3)^2\text{Hg} \dots\dots \text{soit } 2.350 \text{ gr.}$$

se substitue à :

$$6 \text{ HgOI}^2 \dots\dots\dots \text{soit } 2.820 \text{ gr.}$$

Pour un essai portant sur 1 gr. 400, le poids final doit être 1 gr. 167, voisin de 1 gr. 171 que nous avons mesuré.

2. *Action du chlore.* — De même, le chlore gazeux, ou en solution dans le tétrachlorure, provoque une dissociation de l'iodoxyde, suivie d'une substitution complète du chlore à l'iode de l'iodure, l'iodate restant inaltéré. On constate une élimination d'iode et le corps restant conserve le même pouvoir oxydant que l'iodoxyde dont il provient.

Un mélange de :

$$5 \text{ HgCl}^2 + (\text{IO}^3)^2\text{Hg} \dots\dots \text{soit } 1.905 \text{ gr.}$$

se substitue à :

$$6 \text{ HgOI}^2 \dots\dots\dots \text{soit } 2.820 \text{ gr.}$$

On a par exemple :

Poids initial	2 gr. 421
Poids final	1 gr. 641
Poids pour $5 \text{ HgCl}^2 + (\text{IO}^3)^2\text{Hg}$	1 gr. 636
Le poids pour HgOCl^2 serait ..	1 gr. 479

La formation de HgOCl^2 , éliminée par cette mesure, l'est encore par la raison suivante : l'hydrolyse de ce corps donnerait de l'hypochlorite de mercure qui oxyderait l'arsénite de soude. Or, nous avons dosé la solution arsénieuse alcaline avant et après contact avec un poids déterminé du mélange, et nous avons constaté que le titre n'était pas modifié.

V. ETUDE DE L'ACTION DES MÉTAUX

Le caractère salin des iodoxydes est particulièrement mis en évidence par le déplacement du métal de la combinaison par un autre métal. D'après la règle d'Armand GAUTIER, l'argent doit déplacer le mercure de ses sels ; c'est en effet avec l'iodoxyde mercurique et l'argent que nous avons pu réussir cette substitution.

Pour obtenir l'argent sous une forme divisée, nous avons utilisé le fait que le magnésium ou le zinc en fine limaille,

non oxydé, déplace l'argent de l'iodoxyde d'argent. Si on broie dans un mortier Ag^2OI^2 avec un excès de magnésium en poudre, on obtient un mélange qui, chauffé à 60° , change d'aspect et noircit. Quelques gouttes d'eau le décomposent violemment : on observe un dégagement gazeux tumultueux en même temps qu'une très forte élévation de température dus à l'action du couple Ag/Mg .

Il se dissout partiellement dans une plus grande quantité d'eau et la solution filtrée libère de l'iode par simple addition d'acide chlorhydrique ; il est déliquescent, donc il contient iodure et iodate de magnésium.

Le résidu sur filtre peut être débarrassé du magnésium en excès par l'action de l'acide chlorhydrique. On sépare, après lavages et séchage, une poudre grise qui laisse sur mortier de porcelaine, où on l'écrase, une trace métallique argentée. Il s'agit donc bien d'argent divisé.

Ayant ainsi préparé 0 gr. 220 d'argent métallique, nous l'avons trituré dans un mortier de silice avec 1 gr. 577 d'iodoxyde mercurique, quantité théoriquement nécessaire à la réaction :



Au fur et à mesure qu'on poursuit le broyage, on voit l'iodoxyde rouge faire place à un solide vert clair, légèrement plus teinté que l'iodoxyde d'argent. Mais, si la réaction a lieu comme prévue, l'iodoxyde d'argent est mélangé de mercure divisé. Pour les séparer, nous avons repris le solide restant par une solution concentrée d'iodure de potassium où il se dissout en laissant un dépôt de mercure métallique. Il s'agit donc bien de la combinaison Ag^2OI^2 , car la solution additionnée d'acide chlorhydrique libère de l'iode, caractère essentiel de la combinaison.

Combinaison de l'oxyde mercurique et de l'iode

Les deux oxydes Hg^2O et HgO étant également salifiables, il est logique, après l'obtention de HgOI^2 , de prévoir la combinaison possible de l'iode et du sous-oxyde.

Mais l'intérêt de la recherche est moins dans la création d'un corps nouveau que dans la vérification de l'analogie de constitution des deux iodoxydes. Nous avons établi, en particulier, l'identité de mécanisme de leur dissociation.

PRÉPARATION DE L'OXYDE MERCUREUX

Les diverses méthodes employées pour préparer l'oxyde mercurieux donnent un produit qui contient du mercure libre en quantité variable ; cependant, on indique que le broyage sous l'eau du calomel, et la précipitation par un grand excès de potasse, donnent un oxyde pur. Mais la très grande facilité avec laquelle il se décompose, à l'air libre, par le seul effet de la chaleur et de la lumière, et surtout en présence d'eau, fait que le corps isolé, après lavages et séchage, contient du métal libre et, partant, de l'oxyde mercurique.

Ayant, par cette méthode, préparé de l'oxyde sous la forme d'une poudre noire amorphe, nous avons dosé le mercure libre. Pour cela, nous nous sommes inspirés du dosage gravimétrique du mercure dans ses sels : on sait que le mercure déplacé est volatilisé dans un creuset chauffé par le fond et fermé par un couvercle d'or ; l'augmentation de poids de ce couvercle partiellement amalgamé mesure le poids de mercure libre.

Comme l'oxyde ne peut être chauffé sans se dissocier, nous avons opéré ainsi : un poids connu du produit sec a été remis en suspension dans l'eau ; nous l'y avons maintenu en agitant, d'une façon régulière, au moyen d'un anneau d'or déplacé par un agitateur. L'or s'est visiblement amalgamé ; au bout d'une demi-heure, l'anneau a été lavé et séché, puis pesé. Une nouvelle agitation de 10 minutes a été suivie d'une nouvelle pesée après lavage et séchage.

Analyse : Pesée de 2 gr. 0462 d'oxyde ;

Après une demi-heure, augmentation de poids de l'anneau : 0 gr. 058 ;

Après 40 minutes, même mesure : 0 gr. 059.

Etant donné que la décomposition de l'oxyde mercurieux se poursuit avec le temps, nous avons, à ce moment, établi comme suit la composition :

94,1 % d'oxyde mercurieux,
2,8 % de mercure libre,
3 % d'oxyde mercurique,

calculée en tenant compte de la décomposition :



Le mercure libre peut être éliminé par un procédé mécanique, en utilisant le fait constaté par ADAM, BURTON et DIXON (1) : le mercure finement divisé peut flotter sur l'eau. Nous avons alors agité l'oxyde fraîchement préparé dans une capsule avec de l'eau distillée. Il se rassemble au repos, tandis qu'à la surface flotte une mince pellicule. L'examen microscopique montre qu'elle est constituée par un agrégat de fines particules d'oxyde et de gouttelettes microscopiques de mercure qui se signalent à l'« Ultropak » par des points brillants.

La purification a été poursuivie jusqu'à ce que l'examen de l'oxyde ne montre pratiquement plus de mercure libre.

L'oxyde ainsi dosé ou purifié a été séché dans un exsiccateur à anhydride phosphorique, à l'abri de la lumière et à la température du laboratoire. Il a été utilisé immédiatement.

FIXATION DE L'IODE

1. *Action directe de l'iode solide.* — Broyés dans un mortier de silice, l'oxyde mercurieux et l'iode donnent un mélange noir qui, abandonné dans un pèse-filtre fermé, à la température de 18°, fait place à un solide homogène, amorphe, brun-rouge au bout de quelques heures.

Si les quantités théoriquement nécessaires à la combinaison Hg^2OI^2 ont été mises en réaction, aucun excès d'iode n'est pratiquement éliminé. Le produit peut du reste être lavé au tétrachlorure de carbone, à condition de procéder rapidement, de décantier au lieu de filtrer, et de sécher le produit dans un exsiccateur dans lequel on maintient le vide.

Voyons comment le mercure libre et l'oxyde jaune qui existent en impuretés interviennent.

On sait que le mercure à l'état de division fine se combine instantanément à l'iode ; et nous avons établi, dans l'étude précédente, que l'oxyde jaune ne fixe pas une quantité appréciable d'iode dans le temps très court que dure la préparation de l'iodoxyde mercurieux. De telle sorte que l'on a :

	Hg^2O dissocié en	$\text{Hg} + \text{HgO}$
se transformant en		$\text{HgI}^2 + \text{HgO}$
qui à la même masse que		Hg^2OI^2

(1) ADAM, BURTON et DIXON. — *Nature*, 123 (1929), 413.

Par suite, la quantité totale d'iode fixée est la même que si l'oxyde était pur ; mais l'iodoxyde brun est ponctué de quelques cristaux d'iodure mercurique et ne contient que 94 % d'iodoxyde de formule Hg^2OI^2 .

2. *Action de la vapeur d'iode.* — Aux températures où la fixation se fait avec une vitesse appréciable, l'oxyde mercurieux se dissocie, et la combinaison isolée contient de l'iodure mercurique dont la proportion croît avec la durée de contact. Si la réaction dure un certain temps, l'oxyde jaune formé en même temps que le mercure libre se combine à l'iode, au moins partiellement, et l'augmentation de poids mesurée est supérieure à celle qui correspond à la synthèse de Hg^2OI^2 .

3. *Action de l'iode en solution.* — Dans le tétrachlorure de carbone, la combinaison de l'oxyde mercurieux et de l'iode est rapide ; si les quantités théoriques ont été mises en présence, la décoloration s'accuse après quelques minutes d'agitation.

Mais le solide séparé par filtration n'a pas la couleur brun-rouge de l'iodoxyde préparé par la première méthode ; il a la teinte verte de l'iodure mercurieux. Examiné au microscope, il apparaît comme un mélange dans lequel se distinguent des cristaux d'iodure mercurique.

La présence de l'iodure mercurique s'explique si on se reporte à ce qui a été dit de la composition de l'oxyde mercurieux utilisé ; mais le nombre des cristaux croît avec le temps, ce qui caractérise une dissociation progressive, ainsi que nous allons l'établir.

ETUDE DE LA DISSOCIATION

Par analogie avec les iodoxydes déjà étudiés et de même formule, on est conduit à prévoir, pour équation de dissociation :



L'iodate mercurieux étant blanc et l'iodure mercurieux d'une teinte variant du jaune au vert, suivant son degré de pureté à l'état amorphe, jaune s'il est cristallisé, la dissociation de l'iodoxyde brun peut facilement être décelée par un changement d'aspect.

1. *Stabilité thermique.* — Si l'iodoxyde est chauffé en tube fermé, aucune transformation n'est visible jusqu'à 130° ; à cette température, le solide brun, qui n'a pas perdu d'iode, devient brusquement de couleur jaune-vert.

Chauffé à l'air libre dans une coupelle, l'iodoxyde amorphe fait place à une masse de cristaux incolores prismatiques, recouverts en surface par des cristaux jaunes qui subliment si on continue à chauffer modérément. Recueilli sur une paroi froide, le solide sublimé forme un dépôt pulvérulent qui noircit en quelques minutes à la lumière et se transforme progressivement, en quelques heures, en iodure mercurique.

Tous ces caractères physiques identifient l'iodure et l'iodate mercurieux.

D'autre part, l'iodate mercurieux ne se décompose qu'à 250° et la transformation de l'iodure mercurieux en mercure et iodure mercurique n'a lieu qu'à 300° ; aussi, si on limite la dissociation à ce qu'on obtient à 130°, ne mesure-t-on qu'une très faible variation de poids :

pour 1 gr. d'iodoxyde chauffé, perte de poids : 0 gr. 026, perte due à la volatilisation de l'iodure mercurieux qui se fait avec une vitesse déjà mesurable à 120°.

2. *Etude chimique de la dissociation.* — La formation d'iodure et d'iodate mercurieux peut être chimiquement mise en évidence. Si on traite, par une solution très concentrée d'iodure de potassium, le solide vert séparé par chauffage à 130°, il s'y dissout presque totalement : on ne sépare par filtration qu'un très faible dépôt de mercure divisé.

Or, l'iodure mercurieux se dissout et se dissocie dans l'iodure de potassium, avec formation d'iodure mercurique qui reste en solution, et de mercure.

La solution filtrée, acidifiée par de l'acide chlorhydrique, libère de l'iode, donc elle contient de l'iodate ; bien que l'iodate mercurieux soit considéré comme insoluble dans l'eau, nous devons admettre qu'il est passé en solution dans l'iodure de potassium. L'iode libéré peut être dosé.

Résultats de l'analyse du produit de la dissociation de 0 gr. 882 d'iodoxyde :

l'iode libéré a été titré par 5 cm³ 6 d'hyposulfite N/10 ;

en tenant compte du fait que le produit de synthèse contient environ 94 % d'iodoxyde mercurieux, on a titré 22 % du pouvoir oxydant de l'iodate.

Ce qui peut s'expliquer ainsi : supposons que la dissociation ait lieu conformément à l'équation donnée :



on a, après dissolution et dissociation dans l'iodure de potassium :



Si la totalité du mercure ainsi libéré reste dans la solution, il réagit avec l'iode provenant de la décomposition de l'iodate dans l'iodure de potassium acide, pour donner de l'iodure mercurique qui reste dissous dans l'excès d'iodure de potassium.

De telle sorte que 6 I^2 ainsi libérés donnent 5 HgI^2 et qu'on dose I^2 libre et dissous, soit 16,6 % de l'iode de l'iodoxyde mercurieux. Dans notre essai, un peu de mercure divisé est resté sur filtre, par suite, le pourcentage d'iode fixé à l'état d'iodure mercurique est un peu plus faible, et nous avons dosé une quantité d'iode libre un peu supérieure à ce que nous venons de calculer.

Il y a donc analogie de forme et de structure, non seulement entre les deux iodoxydes de mercure, mais entre ceux-ci et les combinaisons déjà décrites.

Remarquons que l'action directe de la solution chlorhydrique d'iodure de potassium sur l'iodoxyde donne des résultats identiques, qui s'expliquent en admettant une dissociation immédiate en milieu acide.

Notons aussi que le produit obtenu par action d'une solution d'iode dans le tétrachlorure de carbone est bien le mélange des corps provenant de la dissociation de l'iodoxyde formé préalablement, car il contient de l'iodure mercurieux et il a même pouvoir oxydant que l'iodoxyde lui-même. La couleur du mélange ainsi isolé est identique à celle du solide restant après la dissociation par la chaleur en tube fermé ; celui-ci a pu être conservé en tube scellé pendant plus de trois ans sans qu'on ait observé le retour de la totalité de l'iodure mercurieux à l'état d'iodure mercurique.

ACTION DE L'IODE SUR LES OXYDES DU PLOMB

Combinaison de la litharge PbO et de l'iode

Dans les solvants organiques, la litharge ne fixe pas d'iode. Mais le broyage dans un mortier de silice de l'iode en paillettes et de l'oxyde, suivi d'un chauffage prolongé à 80° en récipient fermé, où l'action directe de la vapeur d'iode sur le solide à 80° provoque une importante fixation qui se traduit par un changement de couleur et par une augmentation de poids.

Pour en juger quantitativement, nous avons procédé à des pesées à des intervalles de temps réguliers, du solide maintenu dans la vapeur d'iode, jusqu'à ce que nous n'observions plus de variation de poids. Nous l'avons abandonné à l'air libre : l'iode adsorbé s'est éliminé et nous sommes parvenus à un poids constant permettant d'évaluer le montant de la fixation.

Les divers essais répétés ont permis de conclure que le poids d'iode fixé varie avec la méthode de préparation de la litharge, et par conséquent avec son état de division ; par exemple :

	TEMPS DE CHAUFFAGE à 80°	POIDS INITIAL	POIDS FINAL	P. THÉORIQUE POUR PbOI ²	TAUX DE FIXATION
Litharge commerciale en paillettes pour analyse	128 h.	4 g. 46	5g.784	9g.54	26 %
Litharge commerciale, lévignée à basse température. Impureté : carbonate.....	175 h.	4 g. 46	5g.054	9g.54	11 %
Litharge obtenue par déshydratation de l'hydrate précipité par la soude à partir de l'acétate	3 semaines	3 g. 68	6g.023	7g.873	55,8 %
Litharge obtenue par dissociation du nitrate à 300°.	150 h.	2 g.	2g.447	4g.277	7,5 %

Malgré ces résultats variables et incomplets, il s'agit bien d'une combinaison et non d'une adsorption ; en effet :

1. Le chauffage à l'air libre à 80°, ou le lavage du produit par les solvants de l'iode n'élimine pas d'iode ;

2. Si on traite la combinaison obtenue par une solution concentrée de potasse bouillante, l'hydrate est précipité, et la solution filtrée est oxydante, c'est-à-dire que l'addition d'une solution acide d'iodure de potassium libère de l'iode. Cette propriété a été trouvée caractéristique des iodoxydes ; elle laisse donc supposer la présence d'une combinaison de même forme de l'oxyde de plomb et de l'iode puisque l'essai précédent montre qu'il n'y a pas de l'iode à l'état libre pouvant se combiner à la potasse.

3. Le chauffage à l'air libre provoque une décomposition qui s'accuse par un dégagement de vapeur d'iode ; il reste un solide jaune qui n'a pas la couleur de la litharge et la perte de poids est, du reste, inférieure à la quantité d'iode existant dans la combinaison. Ce résidu contient de l'iodure de plomb ; en effet, si on le traite par l'eau bouillante, la solution filtrée donne, par addition d'iodure de potassium, la combinaison cristallisée caractéristique de l'iodure de plomb.

Nous avons chauffé à l'air libre 2 gr. du produit de fixation obtenu avec un taux de 55,8 %.

Sa composition pouvait être établie comme suit :

4 gr. 400 de la combinaison PbOI^2
et 1 gr. 623 d'oxyde non transformé,

soit, pour 2 gr. du mélange :

1 gr. 461 de PbOI^2 contenant 0 gr. 779 d'iode.

La perte de poids après chauffage était de 0 gr. 234.

Si, conformément à ce qui a été écrit pour les autres iodoxydes, nous avons :



le chauffage modéré directement au bunsen permet d'atteindre la température de 300° à laquelle l'iodate se dissocie et le point de fusion (environ 400°) de l'iodure, au-dessus duquel il dégage de l'iode. La décomposition totale de l'iodate correspond à une perte de poids de 0 gr. 167 ; celle, limitée, de l'iodure correspondrait à 0 gr. 067.

Combinaison de l'oxyde Pb^2O et de l'iode

Etude du composé Pb^2OI

PRÉPARATION DU SOUS-OXYDE

L'existence du sous-oxyde de plomb en tant que combinaison définie a été longtemps contestée par les chimistes.

D'après FERRARI, qui emploie, pour l'établir, la méthode de DEBYE-SCHERRER, le corps obtenu par décomposition de l'oxalate à 310° sous courant de gaz carbonique est un produit bien défini (1).

C'est ainsi que nous avons préparé le sous-oxyde, sous la forme d'une poudre noire, veloutée, d'apparence amorphe.

Etant donnée son instabilité, nous l'avons utilisé immédiatement pour des essais de synthèse avec l'iode.

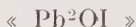
ACTION DE LA VAPEUR D'IODE

Mis en contact avec la vapeur d'iode à 70° , l'oxyde de plomb accuse une transformation rapide par changement de couleur ; sa masse devient brun-clair et l'on peut suivre une augmentation de poids progressive.

Partant d'un poids initial de 4 gr. 2, on parvient, au bout de 83 heures de chauffage à 70° , au poids constant de 5 gr. 480.

De l'iode est adsorbé ; après 25 heures dans une atmosphère sans iode et à l'abri de la lumière, une légère diminution de poids est constatée ; le poids final est 5 gr. 457.

La quantité d'iode fixée correspond à 1 atome-gramme d'iode pour une molécule-gramme d'oxyde, ce qui donne au composé la formule



La synthèse peut être faite en broyant les deux constituants dans les proportions qu'on vient d'indiquer et en chauffant modérément à 100° . Le produit obtenu peut être lavé au tétrachlorure de carbone qui élimine la faible proportion d'iode non combiné.

(1) FERRARI, — *Gazz. chim. ital.*, 56 (1926), 630,

PROPRIÉTÉS DE LA COMBINAISON OBTENUE

Cette combinaison, en proportions définies et qui semble différente des iodoxydes déjà décrits, peut, en réalité, être considérée comme constituée par Pb^2O , Pb^2OI^2 , ainsi que le montre l'étude de ses propriétés.

1. *Action de la chaleur, étude qualitative.* — Pour éviter l'oxydation possible du sous-oxyde, nous avons chauffé le composé en tube fermé. Jusqu'à 165° , aucun changement d'aspect ; c'est à cette température que quelques vapeurs d'iode colorent l'atmosphère du tube. L'élimination d'iode se fait à 190° ; nous n'avons pas dépassé, au cours du chauffage, la température de 200° . Le résidu solide est vert.

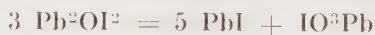
Si on opère en tube ouvert, le départ d'iode commence à 130° ; on a, lorsque ce dégagement cesse, un résidu vert. Mais si on poursuit le chauffage, ce solide devient jaune, puis rouge brique.

Si on chauffe sans ménagement dans la flamme du bunsen, il y a transformation sans départ d'iode apparent : il reste un corps jaune citron et un corps noir qui fondent et se rassemblent en un granule d'aspect métallique.

Cette étude, purement *qualitative*, permet cependant de suivre la décomposition avec formation certaine d'iodure de plomb de couleur verte quand il est mélangé à Pb^2O et séparation de sous-oxyde qui se dissocie en plomb et oxyde de plomb PbO , le plomb fondant à 334° et l'oxyde passant progressivement à l'état de bioxyde de couleur plus accusée. Du reste, si on reprend par l'eau bouillante le résidu vert provenant du chauffage à 200° en tube fermé, il y a décomposition immédiate, avec formation d'un dépôt gris de plomb métallique, et d'un précipité jaune contenant de l'iodure, ainsi qu'en témoigne l'action de l'acide sulfurique, qui libère de l'iode pouvant être rassemblé et dosé.

Le dosage de l'iode provenant de cette action est toujours inférieur à celui de l'iode total de la combinaison.

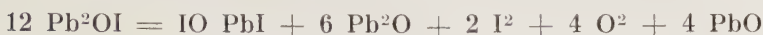
2. *Interprétation quantitative de la décomposition.* — Si le composé Pb^2OI est en réalité formé par Pb^2O , Pb^2OI^2 , l'action de la chaleur donne, comme pour les autres iodoxydes, une dissociation de Pb^2OI^2 , conformément à l'équation :



avec décomposition de l'iodate :



un atome d'oxygène de l'anhydride iodique oxydant Pb^2O en 2 PbO ; de là résulte que l'équation de dissociation devient :



et que, par l'action de la chaleur, 6.684 gr. du composé perdent 636 gr. d'iode et d'oxygène. Si Pb^2O se dissocie en Pb et PbO, la perte de poids est la même ; on peut aussi prévoir la dissociation de PbI en PbI^2 et Pb ; PbI^2 ne se décompose en cédant de l'iode que quelques degrés au-dessus de son point de fusion, fixé aux environs de 400° ; nous n'avons pas élevé suffisamment la température pour avoir à tenir compte de cette perte d'iode.

Ayant chauffé dans une capsule 0 gr. 529 du produit de synthèse aux environs de 200° , nous avons mesuré une perte de poids de 0 gr. 026 après avoir observé un départ d'iode ; le solide restant était alors vert ; ayant continué ce chauffage modéré, nous avons mesuré une nouvelle perte de poids de 0 gr. 020, le solide reprenant une teinte rouge-brique. En continuant ce chauffage, sans élever la température, nous n'avons plus constaté de variation de poids.

La perte totale mesurée était donc de 0 gr. 046 ; or, l'équation précédente rapportée à 0 gr. 529 donnerait une perte théorique de 0 gr. 050. La concordance des chiffres en apporte une vérification.

Le solide restant a été traité par l'acide sulfurique en présence de bioxyde de manganèse ; l'iode libéré a été recueilli dans une solution d'iodure de potassium et titré par l'hypo-sulfite. Le dosage a donné 0 gr. 077 d'iode ; si on tient compte que 0 gr. 040 d'iode sont éliminés par chauffage, d'après l'équation de dissociation, on trouve en tout 0 gr. 117 d'iode pour la combinaison qui, théoriquement, en contient 0 gr. 120.

Dans un autre essai, portant sur 0 gr. 465, nous avons traité le résidu du chauffage par une solution d'iodate de potassium fortement acidifiée par de l'acide chlorhydrique ; après ébullition chassant l'iode libéré, nous avons pu rassembler un granule de plomb métallique à tranche brillante pesant 1 gr. 045. Ce poids est intermédiaire entre celui de 0 gr. 086, qui ne tiendrait compte que de la décomposition du sous-oxyde, et celui de 1 gr. 584, que l'on calculerait en supposant totale la décomposition du sous-oxyde et du sous-iodure ; ce qui donne à conclure que ces décompositions n'ont été que partielles.

3. *Action des acides.* — En milieu acide, la combinaison Pb^2OI libère de l'iode en quantité variable. Mais nous ne voyons pas, dans ce fait, le témoignage d'une réaction incomplète, comme pour PbOI^2 , l'iode provenant de la réaction secondaire de l'iodate sur l'iodure provenant eux-mêmes de la dissociation. Nous y voyons une nouvelle vérification de l'équation proposée pour le mécanisme de la décomposition.

En effet, ayant pesé 1 gr. du corps, nous l'avons placé sous une couche de sulfure de carbone, puis nous avons ajouté de l'acide chlorhydrique concentré. L'iode apparu a été rassemblé par son solvant, puis dosé au sein du sulfure de carbone par l'hyposulfite, soit par 7 cm^3 5.

La solution chlorhydrique ayant été séparée a été étendue, ce qui a déterminé la précipitation de chlorure de plomb.

Un résidu jaune inattaqué contenait un dérivé iodé du plomb et de l'oxyde de plomb.

Si on rappelle que l'acide chlorhydrique concentré décompose l'iodure de plomb avec formation de chloriodure ClIPb , on ne doit doser par cet essai que la moitié de l'iode de l'iodure ; en effet, dans ce cas, l'iode total devrait doser par 17 cm^3 9 d'hyposulfite et nous avons mesuré 7 cm^3 5 nécessaires au titrage de l'iode libéré. D'autre part, l'oxyde de plomb est facilement transformé en sel correspondant par l'acide chlorhydrique, ce qui explique la présence du chlorure de plomb.

En résumé : les deux oxydes de plomb se comportent très différemment dans la réaction que nous étudions ; alors que l'oxyde PbO fixe l'iode suivant le processus des autres oxydes basiques, le sous-oxyde donne une combinaison d'une forme différente comparable à celle donnée par le sous-oxyde de cuivre, ainsi que nous allons le voir.

ACTION DE L'IODE SUR LES OXYDES DE CUIVRE

L'oxyde cuivrique noir ne présente aucune affinité pour l'iode ; maintenu dans une atmosphère de vapeur d'iode ou dans une dissolution d'iode dans un solvant organique, il ne présente, quel que soit le temps de contact, aucune augmentation de poids.

Combinaison de l'oxyde cuivreux et de l'iode

Etude du composé Cu^2OI

PRÉPARATION DU SOUS-OXYDE

On sait que la réduction de la liqueur de Fehling donne un oxyde cuivreux rubis, d'apparence amorphe, en réalité de structure micro-cristalline. Cet oxyde ne donne, avec l'iode, aucun composé d'addition.

Nous avons répété des essais avec un oxyde préparé de la façon suivante : on dissout dans l'eau bouillante 50 gr. de sulfate de cuivre hydraté, et 15 gr. de glucose pur et anhydre ; puis au liquide bouillant, on ajoute, en une seule fois, une solution de 20 gr. de soude dans 60 gr. d'eau (1). Le précipité est ocre foncé.

Si nous précisons en détail cette méthode de préparation, c'est que, suivant divers auteurs, les précipités ainsi obtenus par voie humide varient avec le mode d'obtention. Pour certains, ce sont des hydrates définis ; pour d'autres, des mélanges d'oxyde anhydre et d'hydrates.

Nous avons étudié la déshydratation du produit préparé par nous. On sait que l'oxyde cuivreux chauffé se transforme réversiblement en oxyde cuivrique au contact de l'air ; aussi avons-nous opéré dans un tube étroit et effilé. Il est indiqué aussi que la déshydratation totale n'a lieu qu'à 360° , et que le corps conserve sa teinte ocre pour ne prendre qu'au rouge sombre la teinte rouge.

(1) SANDMEYER. — *Ber.* (1887), 1494.

Nous avons réalisé la déshydratation en chauffant le tube dans le mercure bouillant : le corps ocre devient d'abord vert foncé, ce qui correspond à une diminution de poids de 0 gr. 061 pour un échantillon pesant 1 gr. 880. Puis il reprend une teinte jaune en continuant à perdre du poids.

On a ainsi obtenu :

Poids initial	1 gr. 880
Poids final	1 gr. 7367
Perte de poids . .	0 gr. 0743, soit 4,1 %

Le précipité était donc bien un mélange d'oxyde anhydre et d'hydrate, car la perte de poids pour l'hydrate pur serait de 11,1 %.

Le tube ayant été fermé, nous avons continué à chauffer au voisinage de 500°, jusqu'à ce que l'oxyde ait fait retour à la forme rouge.

ACTION DE LA VAPEUR D'IODE

L'oxyde a été maintenu dans la vapeur d'iode à diverses températures : sa couleur change en quelques minutes, et l'augmentation de poids est rapide. On peut suivre la fixation par pesées faites à intervalles réguliers, jusqu'à poids constant.

On a eu, par exemple :

Poids initial	1 gr. 7334
Après 17 heures à 80°	3 gr. 2980

De l'iode est adsorbé ; après 48 heures à l'air libre,
le poids constant est 3 gr. 2714

ce qui correspond à la fixation d'un atome-gramme d'iode pour une molécule-gramme d'oxyde ; le poids théorique pour Cu^2OI est 3 gr. 2728.

La combinaison obtenue de formule brute Cu^2OI diffère de celle obtenue avec les autres oxydes ; aussi avons-nous multiplié les essais : le résultat est constant. Le taux de fixation n'est pas supérieur quand on opère en broyant l'iode et l'oxyde et en chauffant le mélange.

PROPRIÉTÉS DE LA COMBINAISON Cu^2OI

La combinaison nouvelle, de forme analogue à celle obtenue avec Pb^2O , peut être considérée comme constituée par :



ainsi que le montre l'étude suivante. ■

1. *Action de la chaleur.* — Le composé chauffé à l'air libre noircit en perdant de l'iode dès 140°, ce qu'on peut constater au papier amidonné ; l'élimination visible de l'iode se fait vers 170°.

La perte de poids qui en résulte est inférieure à la quantité d'iode fixée sur le composé.

Par exemple :

Poids initial	1 gr. 184
Perte de poids	0 gr. 076
Iode de la combinaison	0 gr. 554

Le résidu laissé après ce chauffage limité est constitué par un mélange d'oxyde cuivrique et d'iodure cuivreux ; en effet : nous l'avons traité à chaud par 50 cm³ d'acide nitrique dilué à 5 % ; le solide noir traité fait immédiatement place à un corps gris, tandis que la liqueur nitrique est vert-clair. Il y a donc dissolution d'un sel cuivrique, tandis qu'il reste de l'iodure cuivreux qui, décomposé par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse, donne un abondant dégagement d'iode.

On peut supposer la série de réactions suivantes :



Par oxydation à l'air au cours du chauffage :



Si Cu^2OI^2 se dissocie suivant le mécanisme décrit pour les iodoxydes :



l'iodate cuivreux n'étant pas isolable est dissocié par la chaleur, en laissant un résidu d'oxyde cuivrique :



La décomposition par la chaleur du composé Cu^2OI (Cu^2O , Cu^2OI^2), s'effectuant selon l'équation :



on doit donc mesurer, pour un échantillon de 1 gr. 184, une perte de poids de 0 gr. 082 ; or, le résultat de notre expérience est 0 gr. 076.

Remarquons, en outre, que, si l'on élève la température et que l'on poursuive le chauffage au delà du dégagement visible de l'iode, on mesure une nouvelle perte de poids, variable du reste avec le temps du chauffage ; ce qui s'explique facilement, si l'on rappelle que l'iodure cuivreux est décomposé par la chaleur.

2. *Action des acides.* — Les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique, acétique, très *dilués*, attaquent la combinaison Cu^2OI , en donnant une liqueur verte du sel cuivrique correspondant et un résidu d'iodure cuivreux. On n'observe, en aucun cas, l'apparition d'iode, comme pour les iodoxydes déjà étudiés.

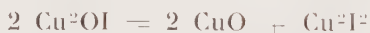
Si ces acides sont concentrés, un peu d'iode est libéré qui peut être rassemblé par le tétrachlorure par exemple et par conséquent dosé. Les résultats de ces dosages ne sont pas constants et ne correspondent pas à la quantité d'iode figurant dans la combinaison étudiée.

Ce fait s'explique si on admet, comme précédemment, la dissociation en oxyde cuivrique et iodure cuivreux, ce dernier pouvant être oxydé par les acides sulfurique et nitrique, et décomposé par l'acide chlorhydrique concentré. Il est confirmé par l'essai suivant : si la solution sulfurique concentrée est étendue d'eau et additionnée de potasse, il y a précipitation d'hydrate cuivrique bleu.

D'autre part, ayant traité 0 gr. 464 du composé Cu^2OI par l'acide chlorhydrique étendu, nous avons pesé un résidu de 0 gr. 252 d'iodure. La liqueur filtrée a été additionnée d'acide concentré ; nous avons alors rassemblé, par un de ses solvants, l'iode ainsi libéré que nous avons titré par 3 cm³ 5 d'hyposulfite N/10, ce qui correspond à 0 gr. 066 d'iodure cuivreux.

Soit donc en tout 0 gr. 312 d'iodure cuivreux.

La dissociation suivante :

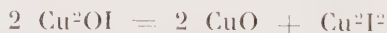


donnerait 0 gr. 327 d'iodure cuivreux pour un échantillon de 0 gr. 464.

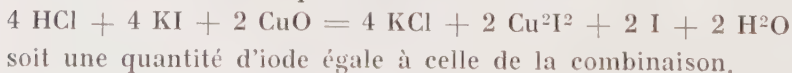
3. *Action d'une solution acide d'iodure de potassium.* — De l'iode est libéré par traitement direct du composé par une solution d'iodure de potassium fortement acidifiée par de l'acide chlorhydrique.

Pour 0 gr. 95 de Cu^2OI traité, on a dosé l'iode apparu par 32 cm³ 5 d'hyposulfite N/10, ce qui correspond à l'iode de la combinaison qui serait titré par 36 cm³ de cette liqueur.

On a :



puis réaction de l'oxyde cuivrique ainsi apparu sur la solution acide d'iodure de potassium :



4. *Action d'une solution acide de permanganate ou de bichromate de potassium.* — Le traitement direct du composé en liqueur acide par une solution de permanganate de potassium montre une réduction immédiate due à l'iodure cuivreux provenant de la dissociation.

5. *Action des bases.* — La dissociation en oxyde cuivrique et iodure cuivreux est encore confirmée par l'étude de l'action des bases.

La potasse, en solution concentrée bouillante, précipite un résidu noir d'oxyde cuivrique et la solution filtrée, convenablement acidifiée, décolore une solution de permanganate, par suite de la présence d'iodure cuivreux dissous.

L'ammoniaque concentrée donne une solution bleue qui, par évaporation, laisse deux corps cristallisés qu'il est facile de distinguer par leur forme cristallisée, l'un en amas de prismes allongés, l'autre en larges parallélépipèdes.

La solution ammoniacale, débarrassée par chauffage sous vide de l'excès d'ammoniac, donne de l'iode par addition d'une liqueur acide d'iodure de potassium, donc elle contient de l'oxyde cuivrique dissous.

Les résultats obtenus dans l'étude des combinaisons données par les oxydes Cu^2O et Pb^2O viennent donc entièrement confirmer la formation d'une combinaison d'addition, limitée ici à la fixation de l'iode sur la moitié seulement du poids de l'oxyde mis en réaction. L'interprétation des phénomènes de dissociation par la chaleur, un peu plus difficile à cause des phénomènes d'oxydation propre aux oxydes réducteurs formés (surtout dans le cas du cuivre), fait apparaître l'identité de l'action de l'iode sur les sous-oxydes de plomb et de cuivre, ainsi que l'existence des iodoxydes de ces deux oxydes.

Nous voulons également rappeler les essais de fixation de l'iode par action directe de la vapeur, ou par broyage suivi de chauffage en tube fermé sur les oxydes anhydres de zinc, de cadmium et de magnésium, obtenus par déshydratation des hydrates à température aussi basse que possible.

Dans tous ces cas, nous avons constaté une adsorption rapide, mais limitée, de l'iode : les oxydes de zinc et de magnésium brunissent et l'iode ainsi fixé n'est pas perdu par

exposition à l'air libre. Nous avons conservé des échantillons pendant plusieurs années, sans que l'iode ait été éliminé et la teinte brune perdue.

Il en est de même de l'oxyde de cadmium, primitivement brun-clair.

Du reste, il semble bien qu'il y ait autre chose qu'une adsorption. En effet : le composé obtenu à partir de l'oxyde magnésium a été chauffé avec précaution, dans le seul but de voir réapparaître la couleur blanche de l'oxyde. Si, à ce moment, on traite le résidu par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, il y a apparition d'une faible quantité d'iode qui peut teinter en rose du sulfure de carbone. Si nous rappelons que cette réaction est caractéristique des iodoxydes, nous pouvons conclure qu'il y a réellement réaction de l'iode sur MgO avec formation de MgOI^2 , dissociable en iodate et iodure de magnésium qui réagissent l'un sur l'autre en milieu acide.

Ce résultat, publié par nous succinctement dans un premier compte rendu (1), a été confirmé depuis par les travaux de GIACALONE et INDIVINA (2).

On constate un résultat analogue avec l'oxyde de cadmium.

(1) et (2) *Loc. Cit.*, p. 3 du manuscrit.

CONCLUSIONS

Nous avons donc résolu le problème qui nous a été proposé et qui apparaissait théoriquement possible : l'action d'un oxyde basique anhydre sur un métalloïde, l'iode, donne, par simple addition, une combinaison saline que nous avons appelée « iodoxyde ».

Et cette action s'effectue aisément en mettant en jeu une très grande quantité d'énergie, qui se manifeste dans certains cas (Ag_2O) d'une manière violente si on met les deux constituants solides en contact par broyage.

De cette espèce chimique nouvelle, qui n'avait aucun représentant jusqu'ici, nous avons décrit plusieurs types, obtenus avec des oxydes appartenant à des groupes de métaux différents.

Les combinaisons obtenues sont relativement stables, puisqu'aucune de celles que nous avons étudiées ne subit de décomposition au-dessous de 110° .

Stabilité thermique. — Sous l'influence de la chaleur, elles subissent une modification interne qui les sépare en deux sels nouveaux, l'iodure et l'iodate, d'après la réaction :



Il n'est pas impossible qu'intermédiairement se forme l'hypoiodite ; nous n'avons jamais pu le mettre en évidence ; nous avons au contraire toujours montré la formation d'iodate.

Cette transformation s'effectue souvent avec un changement de couleur mettant en évidence l'apparition de l'iodure et de l'iodate ; ce qui est particulièrement le cas de la combinaison de l'oxyde d'argent et de celles des oxydes de mercure.

Stabilité en solution. — Nous avons montré que, sous l'influence des liquides (dans lesquels il y a toujours une solubilité des iodoxydes extrêmement faible), le même phénomène de dissociation s'accomplit. Il est d'autant plus marqué que la constante diélectrique du liquide est plus forte. Ainsi l'alcool, l'acétone provoquent une transformation rapide et parfois (iodoxyde de mercure) intégrale du produit. Dans l'eau, l'effet paraît être semblable, mais cependant cette dissociation semble être sous la dépendance de la solubilité de l'iodoxyde, et peut-être aussi des produits de la dissociation. Ainsi

l'iodoxyde d'argent, insoluble dans l'eau, ainsi que l'iodure d'argent, reste pratiquement insensible à l'action de l'eau pure.

Nature saline des iodoxydes : action des acides, des bases, des métaux. — L'action des acides et des bases en solution aqueuse est précédée de la dissociation de l'iodoxyde en iodure et iodate.

Si l'iodure est soluble ou attaquable par l'acide, on voit apparaître de l'iode (par suite de l'action de HI libéré sur IO^3H plus aisément déplacé à cause de la solubilité des iodates). Les hydroxydes solubles donnent de même l'iodure et l'iodate alcalins, de sorte que la nature saline de la combinaison MOI^2 est difficile à démontrer.

Nous sommes cependant parvenu à le faire de manière très décisive en faisant agir l'argent métallique sur HgOI^2 ; Hg étant volatil, Ag le déplace de sa combinaison et on obtient le solide vert-jaune dû à la formation de Ag^2OI^2 .

Les iodoxydes se comportent donc nettement comme des sels, l'argent n'agissant pas comme réducteur dans ce cas précis.

Cas des oxydes plombeux et cuivreux. — La combinaison de ces oxydes avec l'iode n'est pas totale. L'oxyde basique ne fixe que la moitié de l'iode qui devrait donner une combinaison de même formule que les précédentes.

Néanmoins, les propriétés des corps obtenus sont celles des iodoxydes compliquées, soit de celles de l'oxyde en excès, soit des propriétés réductrices de l'oxyde formant l'iodoxyde.

DEUXIÈME PARTIE

COMBINAISONS DES SULFURES, SÉLÉNIURES, TELLURURES MÉTALLIQUES AVEC L'IODE

CHAPITRE PREMIER

COMBINAISONS DES DÉRIVÉS DE L'ARGENT ET DES MÉTALLOIDES DIVALENTS AVEC L'IODE

Ainsi que nous l'exposons dans l'avant-propos, c'est en vue d'une comparaison des propriétés des métalloïdes divalents que nous avons recherché si les sulfure, sélénure et tellure d'argent donnaient, avec l'iode, des combinaisons de même forme que l'oxyde d'argent.

Nous avons utilisé les méthodes de fixation déjà décrites. Ayant obtenu des corps définis de formules comparables à celle de l'iodoxyde d'argent, nous avons recherché, en particulier, si le mécanisme de leur dissociation pouvait être comparé à celui de Ag^2OI^2 .

ACTION DE L'IODE SUR LE SULFURE D'ARGENT

Etude du composé Ag^2SI^2

PRÉPARATION DU SULFURE

Le sulfure utilisé a été obtenu en traitant à l'ébullition une solution de nitrate d'argent par un excès d'hyposulfite de soude. D'après FAKTOR (1), la précipitation est totale.

Le précipité, lavé à l'eau bouillie, a été séché à 80° , jusqu'à poids constant. Il retient alors une faible quantité d'eau. En effet, chauffé en tube effilé pour éviter le départ de solides volatilisés, à 300° , il perd environ 1 % de son poids ; mais il subit une dissociation partielle rendue apparente par un changement de couleur. D'où la nécessité de le sécher à basse température.

L'analyse du sulfure ainsi obtenu a donné :

	ANALYSE	THÉORIE
Ag sous forme de chlorure d'argent.	85,14 %	87,09 %
S sous forme de sulfate de baryum .	12,45 %	12,91 %

Le sulfure étant sensible à l'action de la lumière, qui lui fait subir une décomposition superficielle, nous avons conduit toutes les opérations de fixation à l'obscurité.

SYNTHÈSE DE L'IODOSULFURE D'ARGENT

1. *Action de la vapeur d'iode.* — Maintenu dans la vapeur d'iode, le sulfure noir change d'aspect d'abord en surface, se recouvrant d'une couche jaune ; l'action s'étend bientôt à toute la masse, surtout si l'on a soin de remuer pendant la fixation. On parvient ainsi, en quelques heures, à un poids constant.

Le solide obtenu est coloré en marron par de l'iode adsorbé ; si on l'abandonne à l'air libre, il reprend une teinte jaune-clair

(1) FAKTOR. — *Z. Anal. Chem.*, 59 (1900), 345.

en perdant du poids, tandis que l'iode en excès s'élimine. Le poids final correspond, sans erreur appréciable, à la fixation de 2 atomes-grammes d'iode pour une molécule-gramme de sulfure, ce qui donne au composé la formule Ag^2SI^2 , comparable à celle de l'iodoxyde Ag^2OI^2 .

De nombreuses fixations ont été réalisées à diverses températures, par exemple :

TEMPÉRATURE	TEMPS	POIDS INITIAL	POIDS FINAL	POIDS THÉORIQUE pour Ag^2SI^2	APPROXI- MATION
20°	396 h.	1,446	2,966	2,968	99,94 %
40°	130 h.	1,239	2,490	2,509	99,24 %
80°	4 h. 3/4	2,480	4,925	5,020	98,10 %

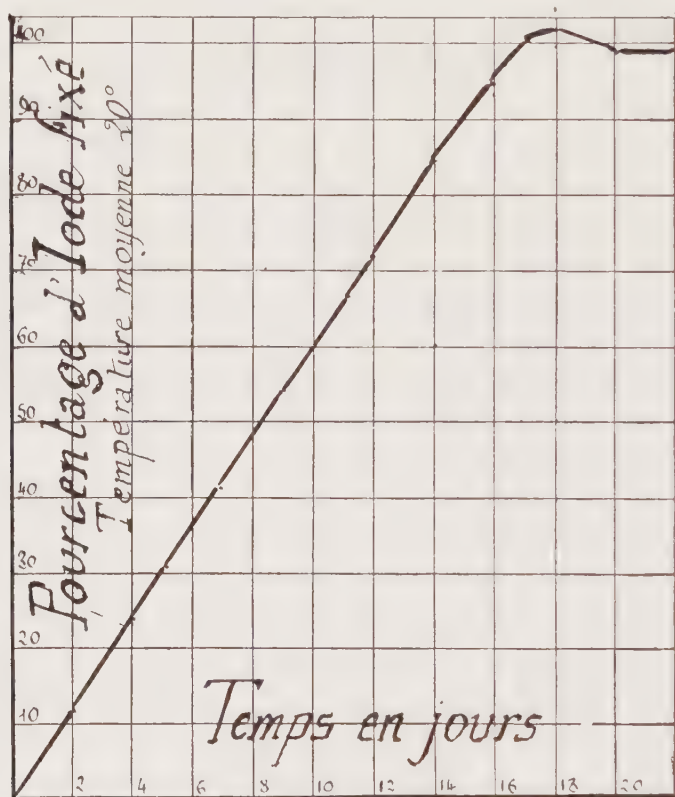
Remarquons que le taux de fixation est plus voisin du rendement théorique que pour l'oxyde.

La vitesse de fixation a été suivie par pesées successives :

A 20°		A 40°		A 80°	
Temps	Rapport entre I fixé et I à fixer	Temps	Rapport entre I fixé et I à fixer	Temps	Rapport entre I fixé et I à fixer
21 h.	0,052	16 h.	0,157	1 h.	0,216
44 h.	0,116	44 h. 30 ^m	0,508	1 h. 50 ^m	0,551
91 h.	0,245	70 h.	0,751	2 h. 30 ^m	0,739
116 h.	0,312	117 h.	0,979	4 h.	0,942
165 h.	0,408	130 h.	0,985	4 h. 40 ^m	0,962
212 h.	0,538				
258 h.	0,664				
283 h.	0,720				
333 h.	0,851				
381 h.	0,949				
396 h.	0,979				

D'après ces nombres, on constate que la vitesse de fixation de l'iode sur le sulfure est beaucoup plus rapide que sur l'oxyde (voir p. 13). Ainsi, à 20°, la moitié de la quantité nécessaire à la combinaison est fixée en 470 heures par l'oxyde, et en 200 heures environ par le sulfure. A 40°, le même pourcentage d'iode est fixé en 94 heures par l'oxyde et en 44 heures par le sulfure.

Mais la courbe construite comme pour l'oxyde, en fonction du temps, du rapport entre la quantité d'iode fixée et la quantité d'iode théoriquement nécessaire, à même allure ; elle s'achève par un palier sensiblement parallèle à l'axe horizontal.



2. Action de l'iode solide sur le sulfure solide. — Si on abandonne le mélange de sulfure d'argent et d'iode en quantités théoriquement nécessaires à l'obtention de la combinaison Ag^2SI^2 , dans un pèse-filtre bien fermé, à l'obscurité, et à la température du laboratoire, on retrouve, au bout de 24 heures environ, un corps solide homogène, pulvérulent, qui ne cède pratiquement pas d'iode, ni par lavages au tétrachlorure, ni par chauffage à 100° .

Afin d'accélérer la vitesse de la réaction, nous avons essayé de broyer ensemble, dans un mortier de silice, les deux constituants. La réaction est alors immédiate ; mais,

comme pour l'oxyde, le dégagement de chaleur qui l'accompagne fait que l'iode est volatilisé et le corps formé dissocié.

La réaction n'est plus quantitative, et une partie du sulfure reste inattaquée.

Nous avons observé que le seul fait de mélanger les deux solides avec un agitateur amorce brutalement la combinaison en certains points.

3. *Action de l'iode dissous.* — Des essais ont été réalisés dans le tétrachlorure de carbone, le benzène et le toluène purs et secs.

La décoloration de la solution, primitivement violette ou brune, suivant le solvant utilisé, en contact avec le sulfure noir, s'accuse rapidement, surtout si le sulfure a été préalablement porphyrisé, et le solide jaunit. La fixation est encore accélérée par agitation mécanique.

Aucun dégagement gazeux n'est observé.

Cette décoloration n'est jamais pratiquement totale ; la quantité d'iode dissous restant, titrée par l'hyposulfite, est en général de l'ordre de 1 % de la quantité théoriquement nécessaire à la combinaison Ag^2SI^2 .

PROPRIÉTÉS DE LA COMBINAISON Ag^2SI^2

Au corps obtenu par ces diverses méthodes, nous donnerons le nom d'*iodosulfure d'argent*. Il se présente sous une forme analogue à celle de l'iodoxyde : de couleur nettement plus jaune, surtout s'il est obtenu par l'action de la vapeur, il est, comme lui, pulvérulent, sans aucune trace de cristallisation à l'examen microscopique, sans odeur, ni saveur, et insoluble dans l'eau et dans les principaux solvants organiques.

Si nous rappelons que l'étude chimique de l'iodoxyde est dominée par le fait qu'il se dissocie en iodure et iodate, nous pouvons penser que, par analogie, l'iodosulfure subit une transformation semblable, que traduit l'équation :



I. STABILITÉ THERMIQUE ET DISSOCIATION

Etude qualitative. — Si on chauffe dans un tube fermé l'iodosulfure d'argent, on n'observe, jusqu'à 200°, ni fusion, ni sublimation, ni dégagement de vapeur d'iode, ni change-

ment d'aspect extérieur. A cette température, la couleur jaune pâle de l'iodosulfure devient orangée. Par refroidissement, la couleur initiale reparait.

Si le corps est chauffé au-delà de cette température dans une capsule coiffée d'un entonnoir, on observe, sur les parois de celui-ci, la sublimation d'un solide rouge, qui, examiné au microscope, est formé de cristaux cubiques rubis, mélangés de cristaux jaunes prismatiques.

Si on prolonge le chauffage, en restant au-dessous de 400° , il reste, dans la capsule, un résidu solide, mélange d'un corps jaune et d'un solide noir, qui fond vers 480° , en laissant, par refroidissement, une masse cornée de teinte verte.

On peut donc, d'après cette première étude, présumer que la dissociation a lieu, comme l'indique l'équation posée, en iodure et sulfure d'argent dont le mélange reste dans la capsule, tandis que subliment du soufre et une combinaison de l'iode et du soufre, puisqu'à aucun moment on observe de dégagement de vapeur d'iode, et qu'aucun composé possible, dans cette expérience, ne se présente sous la forme de cristaux rubis. En outre, la probabilité d'existence d'un composé de l'argent volatil à aussi basse température semble bien faible.

Etude quantitative. — D'après ce que nous venons de dire, la dissociation a lieu vers 200° , mais les produits ne se séparent par sublimation qu'au-dessus de cette température.

Nous avons donc chauffé à 200° , dans un tube effilé, pour éviter la perte de solides par volatilisation, un poids connu d'iodosulfure. Lorsque le changement de couleur a été observé dans toute la masse, nous avons soumis le solide restant à des lavages successifs au toluène bouillant ; lavages répétés après séchage et nouveau chauffage, jusqu'à poids constant. Nous avons enfin épuisé le produit au sulfure de carbone.

Une perte de poids a été mesurée :

Poids traité	1 gr.
Poids restant	0 gr. 870
Perte de poids	0 gr. 130

Nous avons alors analysé le résidu solide insoluble et évaporé la solution de toluène ; elle a laissé un dépôt formé de corps cristallisés.

1. *Etude du résidu solide insoluble.* — a) *Séparation des éléments constituant le mélange.* — Nous avons traité le mélange par une solution saturée d'iodure de potassium ; la presque totalité se dissout, il reste un dépôt noir. Nous avons filtré, lavé le filtre plusieurs fois à la solution d'iodure, puis à l'eau distillée.

Le résidu noir sur filtre pèse 0 gr. 064, il est constitué par du sulfure d'argent.

Nous avons étendu largement la solution précédemment obtenue avec de l'eau distillée : l'iodure d'argent reprécipite, pratiquement insoluble en solution très étendue. Après filtration et lavage suivi de séchage à poids constant, nous avons séparé 0 gr. 773 d'iodure d'argent.

D'après l'équation de dissociation proposée, on devrait avoir :

0 gr. 780 d'iodure d'argent
et 0 gr. 083 de sulfure d'argent,

soit la proportion de 10 AgI pour 1 Ag²S.

Les résultats de l'analyse :

0 gr. 773 d'iodure d'argent
et 0 gr. 064 de sulfure d'argent

confirment, avec suffisamment d'exactitude, l'hypothèse faite.

b) *Dosage de l'argent total.* — A titre de vérification, nous avons dosé l'argent total, en traitant le mélange par l'eau régale à l'ébullition (au bain-marie), avec 3 parties d'acide nitrique pour 1 d'acide chlorhydrique ; dans ces conditions, le chlorure d'argent précipite totalement.

Après filtration, lavage et séchage, nous avons dosé pour 1 gramme du mélange, 0 gr. 5735 de chlorure d'argent, alors que la théorie permet de calculer pour 1 gramme de mélange en proportion de 10 AgI pour 1 S Ag², un poids de 0 gr. 5716 de chlorure d'argent.

Ces résultats permettent déjà d'écrire l'équation de dissociation :



Le calcul donne, pour le corps I²S⁵, qui est supposé se produire, une masse de 0 gr. 137 pour 1 gr. d'iodosulfure d'argent dissocié. Or, nous avons mesuré, après lavages au toluène, une perte de poids de 0 gr. 130. Il reste donc à établir la nature exacte du dépôt cristallisé obtenu par évaporation du toluène à la température du laboratoire.

2. *Etude du dépôt provenant de l'évaporation du toluène.* —

L'examen du résidu d'évaporation montre qu'il est hétérogène et composé, d'une part, de cristaux octaédriques de soufre, d'autre part, de cristaux cubiques, transparents, rouges, identiques à ceux que nous avons obtenus par sublimation du corps dissocié.

Le soufre peut être isolé, car, étant le moins soluble, il se dépose le premier ; cristallisé en octaèdres, il brûle sans résidu, en donnant du gaz sulfureux, ce qui le caractérise.

Nous avons utilisé cette différence de solubilité pour l'éliminer aussi complètement que possible par plusieurs dissolutions et évaporations successives.

En dernier lieu, nous avons terminé mécaniquement la séparation des cristaux cubiques du mélange sous la loupe binoculaire. Une petite quantité de ce corps a été ainsi obtenue à l'état pur. *Il s'agit d'une combinaison de l'iode et du soufre*, en effet, les deux constituants peuvent être séparés.

Si nous le dissolvons dans le sulfure de carbone, la solution obtenue est incolore ; mais si nous abandonnons cette solution à l'air libre, ou si nous l'évaporons sous vide, nous observons qu'au cours de l'évaporation, le solvant se colore en violet par de l'iode dissous. Après évaporation totale, il reste, avec de l'iode, des cristaux octaédriques de soufre. La combinaison est dissociée en iode et soufre.

D'autre part, si le corps cristallisé rouge est en contact avec du brome gazeux, ou si nous le traitons par une solution très étendue de brome dans le tétrachlorure de carbone, de l'iode apparaît qui peut être éliminé par lavage au solvant pur. Il reste un résidu jaune pâle.

C'est cette dernière propriété que nous avons utilisée pour établir la composition de cette combinaison de l'iode et du soufre.

Nous avons traité 0 gr. 0255 du composé par une solution très diluée du brome dans le toluène anhydre, et nous avons répété les lavages au solvant pur jusqu'à ce que l'iode, déplacé par le brome, ait été complètement éliminé. Nous avons ainsi recueilli une solution dans le toluène de l'iode du composé et du brome en excès.

On sait que la réaction des halogènes sur le nitrate d'argent en solution aqueuse est quantitative et l'on a :



Nous avons donc traité le mélange de brome et d'iode par une solution de nitrate d'argent : nous avons observé une précipitation immédiate. Nous avons filtré sur Schott préalablement séché et taré, puis lavé à l'ammoniaque concentrée qui dissout l'iodate d'argent, le bromure et le bromate d'argent, l'iodeure étant pratiquement insoluble.

Après lavage du résidu et séchage à 80°, nous avons pesé 0 gr. 0310 d'iodeure d'argent qui contient les 5/6° de l'iode de la combinaison, soit donc en tout pour 0 gr. 0255 du corps analysé, 0 gr. 0200 d'iode. Si l'on attribue au composé la formule I^2S^2 , on trouve que ce poids d'iodeure de soufre contient 0 gr. 0203 d'iode. Nous pouvons donc conclure que la combinaison isolée répond à la formule I^2S^2 .

Ce que confirme un autre essai portant sur 0 gr. 0227 ; après l'action complète du brome en excès et lavages pour élimination de l'iode déplacé, il est resté sur filtre un solide jaune pesant 0 gr. 0165. Si on admet que I^2S^2 fait place à Br^2S^2 , le résidu doit peser 0 gr. 0159, ce qui est vérifié à 3 % près.

II. ACTION DES HALOGÈNES

Le chlore ou le brome gazeux à froid, ou en solution dans un solvant comme le tétrachlorure de carbone anhydre déplacent immédiatement l'iode de l'iodosulfure. L'iode déplacé peut être éliminé par lavages au solvant pur.

Dans les deux cas, après séchage, on mesure une perte de poids supérieure à celle qui résulterait de la simple substitution du chlore ou du brome à l'iode de l'iodosulfure.

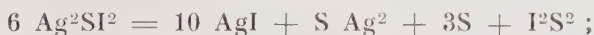
Par exemple :

Action du brome. — Poids traité : 2 gr. ; poids restant : 1 gr. 293 ; poids pour $Ag^2S Br^2$: 1 gr. 824.

Action du chlore. — Poids traité : 2 gr. ; poids restant : 1 gr. 124 ; poids pour $Ag^2S Cl^2$: 1 gr. 271.

L'explication de ces résultats se trouve dans les propriétés que nous venons d'établir.

Si nous interprétons en utilisant l'analogie établie entre les iodoxydes et les iodosulfures, nous pouvons prévoir en premier lieu une dissociation :



en second lieu, une substitution plus ou moins complète du brome ou du chlore à l'iode des corps résultant de la dissociation.

Le brome décompose partiellement l'iodure d'argent et totalement l'iodure de soufre, donnant du bromure de soufre et du bromure d'argent. Le soufre et le bromure de soufre étant solubles dans le tétrachlorure de carbone disparaissent au cours des lavages successifs ; de telle sorte que le solide finalement restant est un mélange de sulfure d'argent, de bromure d'argent et d'iodure d'argent. Si la décomposition de l'iodure d'argent était complète, le mélange serait en proportion de 10 AgBr pour 1 Ag²S, et une masse de 2.128 gr. se substituerait à 6 Ag²SI² dont la masse est de 3.012 gr. ; ce qui donnerait, pour 2 gr. mis en expérience, un poids final de 1 gr. 413.

Le chlore décompose plus complètement que le brome l'iodure d'argent et totalement l'iodure de soufre, donnant du chlorure d'argent et du chlorure de soufre. Le soufre et le chlorure de soufre disparaissent au cours des lavages au tétrachlorure ; de telle sorte que le solide restant contient du chlorure d'argent et du sulfure d'argent dans la proportion de 10 AgCl pour 1 Ag²S, et des traces d'iodure d'argent.

Sa masse de 1.683 gr. se substitue à la masse de 3.012 gr. de 6 Ag²SI², ce qui donne, pour un essai sur 2 gr. d'iodosulfure, un poids final de 1 gr. 117.

Le résultat obtenu avec le chlore est plus voisin des quantités théoriques, ce qui est conforme aux données thermochimiques.

Remarquons que, comme pour l'iodoxyde, la dissociation a lieu dans *tous les milieux ionisants*.

Nous avons vérifié qu'elle se produit :

- en milieu acide ;
- dans les solvants organiques ;
- en solution basique ; en particulier dans une solution concentrée et bouillante de potasse où la transformation est immédiate et progresse avec le temps de contact.

Le composé noircit par formation de sulfure d'argent. La transformation partielle de l'iodure d'argent en contact avec un excès de potasse donne Ag²O. Le résidu se compose finalement de sulfure, d'iodure et d'oxyde d'argent, alors que la solution contient des corps résultant des réactions secondaires de la potasse sur le soufre, l'iodure de soufre et l'oxyde d'argent.

ACTION DE L'IODE SUR LE SELENIURE D'ARGENT

Etude du composé Ag^2SeI^2

PRÉPARATION DU SÉLÉNIURE D'ARGENT

Nous l'avons obtenu par précipitation, à l'abri de l'air, du nitrate d'argent par l'acide sélénhydrique.

Celui-ci avait été préparé par action de l'eau à froid sur le sélénium d'aluminium. L'inflammation d'un mélange de sélénium rouge, amorphe, et d'aluminium, dans les proportions théoriques, conduit à l'obtention de ce sel ; on opère dans un creuset d'acier.

Le sélénium d'argent précipité est une poudre amorphe noire à reflets métalliques ; il a été lavé et séché à poids constant à 80° . Il peut être considéré comme un corps pur.

L'analyse a donné : pour un échantillon pesant 0 gr. 540, traité par l'eau rénale au bain-marie, 0 gr. 522 de chlorure d'argent, tandis que, théoriquement, un même poids du corps pur Ag^2Se donnerait 0 gr. 525 de chlorure.

SYNTHÈSE DE L'IODOSÉLÉNIURE

Action de la vapeur d'iode. — Maintenu dans la vapeur d'iode, dans une atmosphère sèche et à l'abri de la lumière, le sélénium d'argent noir devient marron clair dans toute sa masse, tandis que son poids augmente.

On parvient à un poids constant en un temps qui varie avec la température.

A 40° , le même pourcentage 50 % d'iode est fixé par un même poids d'oxyde et de sélénium ; la vitesse de fixation est sensiblement la même.

La fixation correspond, comme l'oxyde et le sulfure, à 2 atomes-grammes d'iode pour une molécule-gramme de sélénium, ce qui donne à la combinaison nouvelle la formule Ag^2SeI^2 .

On a par exemple :

TEMPÉRATURE	POIDS INITIAL	POIDS FINAL	TEMPS	POIDS POUR Ag ² SeI ²	APPROXIMA- TION
25°	1 g. 800	3 g. 335	17 jours	3 g. 334	99,7 %
42°	0 g. 740	1 g. 369	210 h.	1 g. 375	94,5 %
37°	1 g. 473	2 g. 720	380 h.	2 g. 743	99,1 %

Union des deux corps solides. — La combinaison peut être facilitée par un broyage au mortier de silice des deux constituants ; broyage suivi de chauffage. Nous avons vu qu'une telle opération n'était pas possible avec l'oxyde et le sulfure.

PROPRIÉTÉS DE LA COMBINAISON Ag²SeI²

Nous avons donné à cette combinaison le nom d'iodosélénure par comparaison avec les deux combinaisons déjà obtenues.

Comme elles, c'est un corps pulvérulent amorphe, de teinte marron clair, sans odeur, ni saveur, insoluble dans l'eau et les solvants organiques.

Il est facilement dissocié et, par analogie avec le sulfure, nous pouvons prévoir une équation de dissociation de la forme :



avec dissociation du composé que nous supposons se former I²Se⁵.

1. *Etude qualitative de la dissociation ; stabilité thermique.* — Chauffé en tube fermé, l'iodosélénure brun n'accuse extérieurement aucune transformation visible jusqu'à 180° ; pas de changement de couleur, pas de fusion, ni de sublimation, aucun dégagement d'iode.

A 180°, on note un changement brusque de couleur : le solide brun clair devient noir ; mais le corps pulvérulent qui reste après cette transformation n'est pas homogène, ainsi que le montre l'examen au microscope après refroidissement.

Chauffé dans une capsule coiffée d'un entonnoir refroidi, on observe une transformation ressemblant en tout point à celle de l'iodosulfure ; quelques vapeurs d'iode se dégagent vers 300°, et sur les parois froides, on recueille un léger dépôt dû à la sublimation des produits de la dissociation.

Après chauffage prolongé, il reste dans la capsule un mélange d'iodure jaune et de sélénure d'argent noir ; celui-ci fondant à plus basse température que l'iodure s'en sépare facilement par fusion, si on élève encore la température.

2. *Etude quantitative.* — Nous avons chauffé dans une capsule 1 gr. 314 d'iodosélénure d'argent, de façon à produire la dissociation totale en évitant la fusion, le départ d'iode et la sublimation.

Le solide ainsi dissocié a été lavé au toluène, puis au chloroforme, solvant du sélénium ; l'évaporation de ces solvants a laissé un très léger dépôt de sélénium cristallisé, dont nous avons pu négliger le poids.

Après lavages et séchage, nous avons étudié la composition du mélange restant, par une méthode analogue à celle utilisée pour l'iodosulfure.

Nous l'avons traité par une solution saturée d'iodure de potassium, afin de séparer l'iodure d'argent ; la plus grande partie se dissout. Nous avons filtré, lavé le filtre à la solution d'iodure, puis à l'eau distillée. Il reste sur filtre un dépôt tandis que s'écoule une liqueur limpide, dans laquelle reprécipite la totalité de l'iodure dissous, si on l'étend convenablement avec de l'eau distillée.

Nous avons ainsi séparé 0 gr. 925 d'iodure d'argent ; et le solide restant sur filtre pesait 0 gr. 196.

Ce dépôt sur filtre était composé de deux corps distincts : du sélénium rouge, que nous avons pu séparer par son solvant le chloroforme, et du sélénure d'argent noir.

L'équation théorique appliquée à 1 gr. 314 d'iodosélénure donne 0 gr. 937 pour une proportion de 10 AgI provenant de 6 Ag²SeI². Nous avons pesé 0 gr. 925 d'iodure d'argent ; les deux chiffres sont assez concordants, ce qui vérifie l'exactitude de l'équation proposée.

En supposant que la combinaison I²Se⁵ écrite par analogie avec I²O⁵ se dissocie en iodure de sélénium I²Se², isolé et étudié par SCHNEIDER (1) et 3 Se, nous pouvons expliquer l'ensemble de nos autres résultats. En effet, le résidu sur filtre devait se composer de :

0 gr. 117 de sélénure d'argent,
et de 0 gr. 094 de sélénium provenant de 0 gr. 259 de I²Se⁵,
soit en tout 0 gr. 211.

(1) SCHNEIDER. — *Pogg. Ann.*, 129 (1866), 627.

Or, nous avons trouvé 0 gr. 196 ; la différence correspondant à la faible quantité de sélénium reprise au début par ses solvants.

Dans le cas de l'iodosulfure, nous avons pu isoler la combinaison cristallisée I^2S^2 du soufre et de l'iode ; I^2Se^2 provenant de la dissociation de I^2Se^5 n'a pu être isolée, car d'après SCHNEIDER, l'action de l'eau sur l'iodure de sélénium donne de l'acide iodhydrique et de l'acide sélénieux solubles ainsi que du sélénium. Par suite, il a été décomposé au cours des lavages, et les corps provenant de sa décomposition n'ont pas été retrouvés dans nos essais. Cela n'infirme pas l'interprétation donnée de la dissociation. Nous allons voir que, comme dans le cas de l'iodosulfure, elle explique très bien l'action des halogènes.

2. *Action des halogènes.* — Le brome gazeux ou en solution dans le tétrachlorure agit immédiatement en déplaçant de l'iode qui peut être totalement éliminé par lavages au solvant pur ; la différence de poids mesurée après séchage est supérieure à celle qui résulterait de la substitution complète du brome à l'iode :

Essai sur 0 gr. 812.

Poids final, 0 gr. 595.

Poids théorique pour Ag^2SeBr^2 , 0 gr. 673.

Le solide pulvérulent restant n'est pas homogène ; si on le chauffe, on recueille par sublimation du sélénium, tandis que, dans le creuset, reste un mélange d'iodure, de bromure et de séléniure d'argent qui fond à plus haute température.

Par analogie avec l'iodoxyde et l'iodosulfure, on doit admettre :

— en premier lieu, une dissociation :



— en second lieu, une substitution incomplète du brome à l'iode de l'iodure d'argent, et une substitution complète du brome à l'iode de I^2Se^2 , tandis que le séléniure d'argent reste inaltéré. Le tétrachlorure est le meilleur solvant du bromure de sélénium, il dissout une faible quantité de sélénium ; de telle sorte que le résidu de l'action du brome se compose de bromure d'argent, d'iodure non décomposé, de séléniure d'argent et de sélénium ; c'est ce qu'a établi l'étude qualitative.

Si nous admettons, après ce qui a été trouvé pour les iodoxydes, que les $\frac{4}{5}$ environ de l'iode sont décomposés par le brome, le mélange aurait la composition :

$2 \text{ AgI} + 8 \text{ AgBr} + \text{Ag}^2\text{Se} + 3 \text{ Se}$ de masse : 2.510 gr.

et si nous tenons compte de la dissolution partielle du sélénium dans la proportion de $\frac{1}{3}$, le résidu aurait une masse de 2.430 gr. pour 6 molécules d'iodoséléniure de masse 3.300 gr.

Dans ces conditions, l'essai sur 0 gr. 812 donnerait un poids de 0 gr. 597 ; le poids 0 gr. 594 trouvé rend cette explication valable.

ACTION DE L'IODE SUR LE TELLURE D'ARGENT

Etude du composé Ag^2TeI^6

PRÉPARATION DU TELLURE D'ARGENT

Nous avons fait agir l'acide tellurhydrique sur une solution de nitrate d'argent. L'acide tellurhydrique a été préparé par la décomposition du tellure de magnésium par l'acide chlorhydrique. Nous avons obtenu ce dernier en enflammant dans un creuset d'acier, par un ruban de magnésium, le mélange de magnésium et de tellure réduits en poudre.

SYNTHÈSE DE L'IODOTELLURE D'ARGENT

1. *Action de la vapeur d'iode.* — A diverses températures, le tellure d'argent absorbe l'iode ; la combinaison a le même aspect extérieur que le tellure d'argent, corps pulvérulent, amorphe, gris noir. Aussi la fixation ne peut être suivie que par pesées successives.

La vitesse de fixation est plus rapide que pour l'oxyde, mais plus lente que pour le sélénure et le sulfure.

Ayant mis en expérience 1 gr. 40 de tellure d'argent, nous sommes parvenus à la saturation après 146 heures de chauffage à 80° dans une atmosphère d'iode ; le poids final de 4 gr. 470 correspondait à la fixation de 3 gr. 060 d'iode, soit 6 atomes-grammes d'iode pour une molécule-gramme de tellure. Théoriquement, on aurait, pour Ag^2TeI^6 , un poids de 4 gr. 530.

2. *Union des deux corps solides.* — Si on broie les deux constituants dans les proportions indiquées par l'essai précédent, et qu'on chauffe le mélange à 100° en tube fermé, la combinaison a lieu en quelques heures de chauffage.

Le corps obtenu ne perd pas d'iode par chauffage à l'air libre à 80° , non plus que par lavages au tétrachlorure de carbone.

Nous obtenons donc, avec le tellure, une combinaison définie qui diffère de celles obtenues à l'aide des dérivés des autres métalloïdes divalents et dans laquelle le tellure est comparable à la forme qu'il a dans les tellurites.

PROPRIÉTÉS DE L'IODOTELLURE D'ARGENT

1. *Stabilité thermique ; étude de la dissociation.* — Si on chauffe le corps précédemment décrit, jusqu'à 180°, on n'observe aucune transformation extérieure. A 180°, quelques vapeurs d'iode colorent l'atmosphère du tube ; elles augmentent brusquement à 250° ; après chauffage, il reste un résidu pulvérulent non homogène, dans lequel on peut séparer un solide jaune, un corps à reflets métalliques et un solide pulvérulent gris noir.

La perte de poids mesurée est inférieure à celle qui correspondrait à l'élimination totale de l'iode fixée sur le tellure.

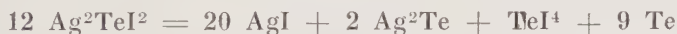
L'essai portant sur 3 gr. de la combinaison, contenant théoriquement 2 gr. 068 d'iode, a permis de mesurer une perte de poids de 1 gr. 292, soit 62,5 % de l'iode fixé.

Si on demeure à la température de 250°, à laquelle l'iode s'élimine, aucun autre des produits de la dissociation n'est volatil et l'on peut admettre comme premier terme de la décomposition :



ce qui correspond à une élimination de 66,6 % de l'iode.

Ceci étant admis, on peut supposer que le résidu constitué par la combinaison Ag^2TeI^2 se dissocie suivant un mécanisme analogue à celui décrit pour les combinaisons de même forme, on aurait :



soit, pour 3 gr. traités initialement :

- 1 gr. 063 d'iodure d'argent ;
- 0 gr. 155 de tellure d'argent ;
- 0 gr. 144 de tétraiodure de tellure ;
- 0 gr. 258 de tellure.

Nous avons donc traité le résidu provenant de l'action de la chaleur et pesant 1 gr. 708 par une solution saturée d'iodure de potassium ; la plus grande partie se dissout ; il reste sur filtre un dépôt noir. Le filtre a été lavé à la même solution, puis à l'eau distillée, la solution filtrée étendue reprecipite l'iodure d'argent. Après filtration, lavage et séchage, nous avons pesé 1 gr. 047 d'iodure d'argent, poids voisin à 1 % du poids théorique.

Le solide restant sur filtre pesait 0 gr. 470, supérieur à la somme des poids de tellure d'argent et de tellure, soit 0 gr. 413. En le chauffant à haute température, il laisse sur la capsule une tâche métallique de tellure fondu, le tellure d'argent qui ne fond qu'à 959° restant inaltéré.

Nous ne retrouvons pas, dans ce résidu solide, le tétraiodure de tellure qui est décomposé par l'eau avec formation d'acide iodhydrique et d'oxyde de tellure.

Remarquons que la somme des trois pesées effectuées au cours de l'analyse ne reproduit pas exactement le poids initial du composé ; on peut penser qu'au cours du chauffage, un peu de tellure s'est combiné à l'iode, on sait que cette combinaison se fait facilement ; de telle sorte que le résultat de la dissociation n'est pas quantitativement donné par l'équation écrite. Toutefois, la concordance entre le poids d'iodure d'argent théorique et celui mesuré expérimentalement la rend vraisemblable.

2. *Action de l'eau.* — La formation de tétraiodure de tellure est, d'autre part, mise en évidence par l'action de l'eau à l'ébullition.

La solution filtrée est à réaction fortement acide. Elle ne contient pas de sel d'argent dissous. Mais la présence d'acide iodhydrique peut être facilement décelée.

Le dépôt sur filtre contient de l'oxyde de tellure, TeO ; en effet, il se dissout partiellement dans une solution de potasse. La solution contient du tellurate de potassium que l'on peut caractériser en acidifiant par de l'acide chlorhydrique concentré ; un dégagement de chlore bleuit fortement un papier iodo-amidonné.

Le solide restant contient de l'iodure d'argent, du tellurure d'argent et du tellure que l'on peut isoler ainsi qu'il a été dit dans la précédente analyse.

La présence de l'acide iodhydrique et de l'oxyde de tellure ne peut s'expliquer que par la dissociation du tétraiodure de tellure apparu au cours de la dissociation de l'iodotellurure d'argent.

3. *Action des halogènes.* — Le chlore et le brome déplacent l'iode de la combinaison Ag^2TeI_6 . On obtient, après action d'une solution de brome dans le tétrachlorure, un produit jaune-orangé.

Traité par l'eau, il s'y dissout partiellement en donnant une liqueur jaune et un résidu solide blanc de bromure d'argent. La liqueur est à réaction fortement acide et contient de l'acide bromhydrique.

Il semble donc que, dans ce cas, l'halogène provoque la dissociation en bromure d'argent et tétrabromure de tellure, corps cristallisé jaune.

ETUDE COMPAREE DES DERIVES DE L'ARGENT

En résumé, les combinaisons des dérivés de l'argent et des métalloïdes divalents avec l'iode sont de forme identique et présentent des caractères communs.

L'examen du tableau ci-après nous montre :

1. Que les oxydes, sulfures, sélénures et tellures possèdent la propriété de fixer l'iode. Si le fait peut paraître normal avec les trois dernières combinaisons, il est plus inattendu avec l'oxyde, puisque, d'après les considérations théoriques déjà rappelées, la réaction semble être la conséquence de propriétés réductrices. Par suite, les affinités avec l'iode, qui jouent dans les divers cas, ne sont pas les mêmes pour les quatre espèces.

Néanmoins, étant données les places occupées par l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure dans la classification périodique, les faits observés, et en particulier l'identité du mécanisme de la dissociation des composés d'addition, caractérisent bien, et d'une manière originale, une nouvelle analogie entre les quatre métalloïdes. Le tellure se sépare des trois autres et montre une allure plus réductrice, ce qui est conforme à sa façon de se comporter dans les combinaisons parallèles qu'il produit avec l'oxygène, le soufre et le sélénium.

Les dérivés	Ag ² O	Ag ² S	Ag ² Se	Ag ² Te
ont donné avec l'iode	Ag ² OI ²	Ag ² S I ²	Ag ² Se I ²	Ag ² Te I ⁶
de couleur	jaune-vert	jaune	brun	noir
Vitesse de réaction	La fixation simultanée de l'iode sur 1 100 de molécule, a été en 70 heures à 37°			
	57,9 %	75,1 %	54,5 %	15,3 %
Sensibilité aux U. V. en 5 heures	nulle	nulle	à peine marquée	à peine marquée
Sensibilité à la lumière solaire en 75 heures	nulle	noircissement en surface		marquée
Stabilité thermique	140°	200°	180°	250°
Mécanisme de la dissociation	Par la chaleur ou en milieu ionisant, l'équation est :			
	3 Ag ² OI ² 5 AgI + 10 ³ Ag séparément isolés	6 Ag ² S I ² 10 AgI + Ag ² S, I ² S ³ avec I ² S ³ dissocié en I ² S ² et 3S	6 Ag ² Se I ² 10 AgI + Ag ² Se, I ² Se ³ avec I ² Se ³ dissocié en I ² Se ² et 3Se	12 Ag ² Te I ⁶ 12 Ag ² TeI ² , 48I avec dissociation 20 AgI + 2 Ag ² Te, TeI ⁴ , 9 Te
Action des halogènes	Dissociation et substitution des halogènes à l'iode des corps provenant de la dissociation.			

CHAPITRE II

COMBINAISONS DES DÉRIVÉS DU MERCURE ET DES METALLOIDES DIVALENTS AVEC L'IODE

Les importants résultats obtenus avec les dérivés de l'argent ne sont pas particuliers à ce métal ; afin d'en donner la preuve, nous avons montré que les dérivés analogues du mercure donnaient des composés d'addition avec l'iode, du même type que ceux de l'argent.

ACTION DE L'IODE SUR LE SULFURE DE MERCURE

Etude du composé HgSI^2

Nos essais ont été effectués avec le sulfure noir amorphe et le sulfure rouge de structure microcristalline.

Le sulfure noir a été préparé par nous en précipitant à l'ébullition, par une solution concentrée d'hyposulfite, une solution de chlorure mercurique. La réaction, utilisée comme méthode de dosage des sels mercuriques (1), est rigoureusement quantitative. Le précipité a été lavé, séché à basse température et à l'abri de la lumière.

(1) *Traité de Chimie Minérale Pascal*, t. VIII, p. 1155.

Le sulfure rouge commercial avait été préparé par voie humide. Le dosage du produit par la méthode de PEARSON (1) : dissolution à froid dans l'eau régale (3 p. d'acide nitrique pour 1 p. d'acide chlorhydrique), et oxydation par le chlorate de potassium, suivie d'un chauffage au bain-marie pour l'élimination de NO^3H et ClO^3H en excès, et d'une précipitation par le chlorure de baryum, a donné :

Analyse sur 1 gr. 160 de sulfure,
1 gr. 151 de sulfate de baryum,
soit 99,1 % de sulfure pur.

Ces deux sulfures, pour certains auteurs, correspondent à deux formes qui ne se distinguent que par la grosseur des grains. Cependant, et comme pour les deux formes de l'oxyde mercurique, en note, en particulier d'après SPRING (2), que leurs constantes physiques diffèrent de façon sensible ; par exemple :

<i>sulfure noir</i>	<i>sulfure rouge</i>
Densités : à 18°3 ... 7,6242	à 21°6 8,1889

Ce qui permet de penser à une différence de structure.

Pour nous, nous avons constaté que leur pouvoir réactionnel vis-à-vis de l'iode n'est pas le même, et qu'il ne s'agit pas, ainsi que pour les oxydes, d'une simple variation dans la vitesse de fixation.

SYNTHÈSE DE L'IODOSULFURE DE MERCURE

Action de l'iode en vapeur. — Nous avons employé le même dispositif expérimental que dans les précédentes préparations ; mais à cause de la sensibilité à la lumière, qui provoque le noircissement du sulfure rouge avec formation de soufre et de mercure, nous avons opéré exclusivement en étuve fermée, ou dans un exsiccateur aux parois noircies.

1. *Résultats obtenus avec le sulfure rouge.* — La fixation d'iode qu'on peut suivre par l'augmentation progressive de poids ne produit pas de modification apparente ; le solide pulvérulent résultant de l'action de l'iode est rouge comme le sulfure dont il provient.

Nous avons obtenu, à diverses températures, et dans de nombreux essais, des fixations permettant de donner au solide homogène obtenu la formule HgSI^2 .

(1) PEARSON, — *Z. f. analyt. chem.*, t. IX, p. 271.

(2) SPRING, — *Bull. Acad. Sci. Belge* (3), 28 (1894), 238.

TEMPÉRATURE	TEMPS	POIDS INITIAL	POIDS FINAL	POIDS pour HgSI^2	APPROXI- MATION
Au labora- toire : 18°..	14 semaines	2 gr. 137	4 gr. 381	4 gr. 476	97,8 %
39°	700 h.	2 gr. 320	4 gr. 819	4 gr. 860	99,1 %
80°	7 h.	2 gr. 320	4 gr. 755	4 gr. 860	97,8 %

La vitesse de fixation à 18° (température moyenne du laboratoire) est très lente ; l'augmentation de poids se chiffre par 3 cg. en 24 heures au début, et devient plus faible quand le temps progresse. A 40°, elle est beaucoup plus considérable ; c'est ainsi que nous avons mesuré :

en 24 heures, une augmention de 0 gr. 428, soit 16,8 % de I à fixer ;

en 78 heures, une augmentation de 1 gr. 298, soit 51,1 % de I à fixer ;

en 700 heures, nous sommes parvenus au poids constant de 4 gr. 755.

A 80°, la vitesse est très supérieure à celle qui a été mesurée pour les oxydes ; c'est ainsi que 50 % de la quantité théoriquement nécessaire à la combinaison HgSI^2 est fixée en moins de 2 heures ; on parvient au poids constant correspondant à la saturation en 7 heures environ.

2. *Résultats obtenus avec le sulfure noir.* — Des essais ont été faits parallèlement avec le sulfure noir, mais dès que la fixation commence, on constate que la masse noire du sulfure se mélange d'un corps cristallisé rouge qu'on reconnaît immédiatement pour de l'iodure mercurique.

Aussi longtemps qu'on poursuive l'essai, il n'y a jamais une transformation totale et le solide obtenu, partiellement cristallisé, n'est pas homogène. Le lavage au tétrachlorure ou au sulfure de carbone élimine, en même temps qu'un peu d'iodure mercurique, du soufre libre qu'on peut caractériser, après l'avoir séparé par évaporation, sous sa forme cristallisée caractéristique.

D'autre part, et quelle que soit la durée de l'essai, on parvient à un poids constant qui ne représente environ que 90 % du poids théorique correspondant à HgSI^2 , et la quantité d'iode fixée est approximativement 83 % de la quantité d'iode théoriquement nécessaire à cette combinaison.

TEMPÉRATURE	TEMPS	POIDS INITIAL	POIDS FINAL	POIDS pour HgSI^2	APPROXI- MATION
Du labora- toire.....	43 jours	2 gr. 137	4 gr. 021	4 gr. 477	89,8 %
37°.....	27 jours	2 gr. 137	4 gr. 061	4 gr. 477	90,7 %
40°.....	700 h.	2 gr. 326	4 gr. 445	4 gr. 872	91,2 %
	IODE FIXÉ	IODE THÉORIQUE pour HgSI^2		RAPPORT	
	1,884	2,340		80,5 %	

Pour interpréter ces résultats, nous avons fait appel aux propriétés connues de l'iodosulfure d'argent et nous avons cherché à mettre en évidence la réaction de dissociation, qui, dans le cas du sulfure noir, semble progresser en même temps que la réaction de fixation.

II. ETUDE DE LA STABILITÉ THERMIQUE ET DE LA DISSOCIATION DU COMPOSÉ OBTENU AVEC LE SULFURE ROUGE

Si on chauffe en tube ouvert l'iodosulfure de mercure, aucune transformation n'est observée jusqu'à 140°. A cette température, sa teinte rouge se fonce fortement et la masse se ponctue de cristaux jaunes dont le nombre augmente jusqu'à 165° ; par refroidissement, la coloration rouge réapparaît, mais alors que le solide chauffé était amorphe, le solide restant est d'aspect cristallin.

Ces changements réversibles peuvent être attribués à la présence dans le mélange de l'iodure mercurique provenant de la dissociation, celui-ci étant jaune à haute température et rouge sous sa forme stable à température ordinaire.

Si on élève la température, une partie de la masse se sublime et il reste du sulfure mercurique noir qui fond. Le dépôt formé par le solide sublimé n'est pas homogène, trois corps cristallisés y sont distincts.

La masse qui a été chauffée à 140°, lavée au sulfure de carbone, s'y dissout partiellement en laissant un dépôt de sulfure et d'iodure. L'évaporation du solvant donne un résidu qui, examiné au microscope, montre des cristaux de soufre octaédriques, des cristaux d'iodure mercurique rubis et des

cristaux cubiques d'un rouge plus clair identiques à ceux que nous avons isolés au cours de l'étude de la dissociation de l'iodosulfure d'argent, et que nous avons reconnus pour une combinaison de l'iode et du soufre de formule I^2S^2 .

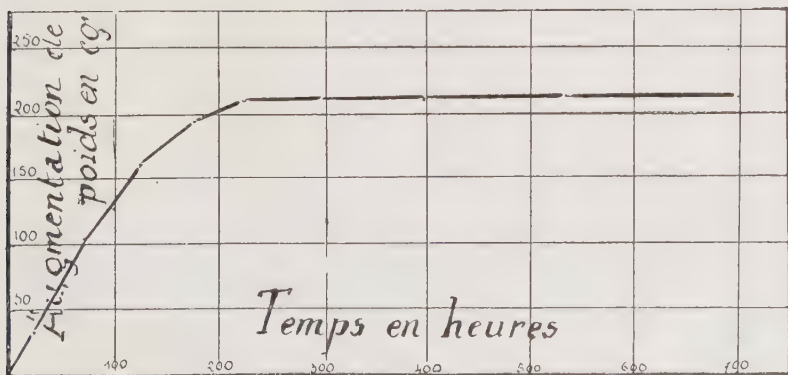
Etant données les nombreuses analogies déjà établies des dérivés de l'argent et du mercure, nous pouvons, d'après cette simple analyse qualitative, écrire pour équation de dissolution :



Elle permet d'interpréter les résultats obtenus dans les essais de fixation de l'iode sur le sulfure noir.

En effet, on peut admettre que la dissociation progresse en même temps que la fixation, ainsi que nous l'avons déjà suggéré, et en considérant la courbe de vitesse de fixation, dont la régularité témoigne d'un phénomène constant. A 40°, par exemple, on a :

TEMPS EN HEURES	AUGMENTATION DE POIDS
24	0,326
54	0,669
78	1,049
126	1,608
171	1,940
224	2,093
296	2,103
390	2,108
530	2,116
700	2,119



Dans ce cas, les 5/6^e de la masse du sulfure mis en expérience sont seuls transformés en HgSI^2 , fixant ainsi 83,3 % de la quantité théorique d'iode, pourcentage atteint et jamais dépassé dans nos diverses expériences. L'équation précédente montre clairement qu'il en est ainsi, puisqu'une molécule de HgS est reformée, 6 ayant pris préalablement part à la réaction.

D'autre part, nous avons fait remarquer que, partant du sulfure noir, nous n'avions pas obtenu une combinaison homogène, mais un mélange dans lequel dominaient l'iodure et le sulfure mercuriques.

III. ACTION DE L'IODE EN SOLUTION DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES

L'iode en solution dans le tétrachlorure de carbone sec est absorbé quantitativement et avec rapidité par les deux sulfures, et de même que par l'action de l'iode en vapeur, on obtient avec le sulfure rouge un corps homogène et avec le sulfure noir un produit dissocié.

La différence de comportement des deux sulfures est donc constante ; elle n'est pas fonction de la température, car à — 4° les résultats de fixation de l'iode sont les mêmes.

IV. ACTION DES HALOGÈNES

Le chlore ou le brome gazeux, ou en solution dans un solvant organique anhydre, déplacent l'iode qui peut être totalement éliminé par lavages au tétrachlorure de carbone.

Le poids final, après lavages et séchages, est inférieur à celui qui résulterait de la substitution totale du brome à l'iode.

On obtient un mélange rosé, non homogène.

Par analogie avec l'iodosulfure d'argent, on peut prévoir :

1) une dissociation :



2) suivie d'une substitution du brome à l'iode de l'iodure mercurique, donnant du bromure mercurique pratiquement insoluble dans le tétrachlorure et d'une substitution du brome à l'iode de l'iodure de soufre donnant du bromure de soufre soluble et qui s'élimine au cours des lavages ainsi que le soufre.

Le mélange restant contiendrait donc bromure et sulfure mercuriques de teinte blanc rosé (le bromure pouvant être séparé par un de ses solvants), qui, dans la proportion de 5 HgBr^2 pour 1 HgS , donne une masse de 2.032 gr. se substituant à celle de 6 HgSI^2 , soit 2.916 gr. En effet, l'essai portant sur 2 gr.

a laissé un poids final de 1 gr. 473 ;

le poids théorique pour $5 \text{ HgBr}^2 + \text{HgS}$ serait 1 gr. 396.

Ce poids est légèrement inférieur à ce qu'on obtient, car la substitution de l'iode de l'iodure mercurique est plus ou moins complète.

Cette propriété des halogènes apporte une confirmation de l'exactitude de l'équation proposée pour la dissociation.

ACTION DE L'IODE SUR LE SELENIURE ET LE TELLURE DE MERCURE

Etude des composés HgSeI^2 et HgTeI^6

PRÉPARATION DES DEUX SELS

Nous n'avons poursuivi que des essais qualitatifs de l'action de l'iode sur le sélénium et le tellure de mercure.

En effet, ces deux corps ne peuvent être préparés à l'état pur. On les obtient par union directe des deux constituants et, dans les deux cas, il reste, même après chauffage, un peu de mercure libre.

Le sélénium rouge, amorphe, trituré dans un mortier avec la quantité de mercure nécessaire à la combinaison SeHg donne un amalgame plastique qui laisse finalement une masse noire et pulvérulente. Un peu de mercure libre reste inclus. Si on opère en tube scellé à $500-550^\circ$, la dissociation accompagne la combinaison, ainsi que le décrit LITTLE (1) et l'on voit le mercure qui distille et se rassemble sur les parois du tube.

Il en est de même si on substitue au sélénium le tellure métallique précédemment réduit en poudre et trituré avec du mercure, d'après PELLINI (2).

SYNTHÈSE DES PRODUITS D'ADDITION

Action de la vapeur d'iode. — Maintenus à l'abri de la lumière, à température constante, dans une atmosphère saturée d'iode, le sélénium et le tellure augmentent de poids ; le volume du solide obtenu est très supérieur à celui du corps mis en expérience. Il en conserve l'aspect gris terne et, dès le début, on aperçoit dans sa masse des cristaux d'iodure mercurique dus à la combinaison presque immédiate du

(1) LITTLE. — *Liebigs Ann.*, 112 (1859), 211.

(2) PELLINI. — *Atti Acad. Lincei* [5], 18, II (1909), 211.

mercure et de l'iode. Leur formation est surtout abondante aux premières heures de l'essai ; si on a soin de ne pas agiter, ils restent en surface et on peut les séparer. Par la suite, comme on opère à des températures inférieures à 100° , la dissociation du sélénure et du tellure de mercure est peu sensible, et leur nombre n'augmente plus sensiblement.

1. *Combinaison avec le sélénure de mercure.* — A la température du laboratoire, nous avons mesuré une augmentation de poids progressive, et après 8 semaines un poids constant.

Poids initial de HgSe	5 gr. 015
Poids final	9 gr. 434
Poids théorique pour HgSeI ² ..	9 gr. 564
Approximation	98,6 %

A la température de 40° , la vitesse de fixation est plus grande. On parvient au poids constant en 700 heures environ, et le rendement est du même ordre, soit 98,2 %.

2. *Combinaison avec le tellure de mercure.* — A la température du laboratoire, le poids constant n'a été atteint, même après 4 mois de contact, avec la vapeur d'iode. Mais pour 5 gr. de tellure de mercure, nous avons mesuré une fixation de 5 gr. 043 d'iode, quantité très supérieure à celle qui est nécessaire à la combinaison HgTeI², soit 3 gr. 768.

A 40° , dans un essai parallèle à celui décrit pour le sélénure, nous avons mesuré, dans le même temps de 700 heures, une augmentation de poids de 2 gr. 956 pour 3 gr. 282 mis en expérience, alors que la combinaison HgTeI² ne nécessitent que 2 gr. 473 d'iode.

C'est à 80° , après 275 heures de chauffage, que nous sommes parvenus à un poids constant correspondant à la combinaison définie HgTeI⁶ comparable à celle que nous avons obtenue avec le tellure d'argent :

Poids initial	6 gr. 182
Poids final	20 gr. 567
Poids théorique pour HgTeI ⁶ .	20 gr. 550

Le mercure libre et le tellure existant dans le tellure de mercure comme impuretés fixent séparément de l'iode, ce qui explique que le poids final soit très légèrement supérieur au poids théorique. Dans tous les essais, on observe l'adsorption d'iode, qui s'élimine par chauffage à 80° à l'air libre, ou par lavages au tétrachlorure.

Les propriétés de ces deux combinaisons nouvelles sont dominées, comme celles des combinaisons identiques de l'argent, et comme celles de l'iodoxyde et de l'iosulfure de mercure divalent, par le fait que, sous l'action de la chaleur ou en milieu ionisant, la dissociation est complète.

PROPRIÉTÉS DE L'IODOSÉLÉNIURE DE MERCURE

Le corps répondant à la formule HgSeI^2 est un solide pulvérulent gris-noir, sans forme cristalline, même à l'examen microscopique, sensible à l'action de la lumière.

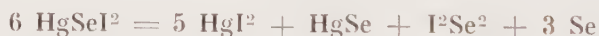
On peut prévoir, par analogie avec le sulfure, la formation d'iodure mercurique, de séléniure de mercure, d'iodure de sélénium et de sélénium, comme produits de sa dissociation.

1. *Stabilité thermique.* — C'est à 180° seulement qu'on observe un changement d'aspect. Le composé gris-noir se mélange visiblement d'iodure mercurique cristallisé sous sa forme jaune instable passant par refroidissement à la forme rouge stable.

Aucun dégagement d'iode n'est observé ; si on maintient le chauffage à 180° , on observe le dépôt par sublimation de sélénium rouge qu'on peut reprendre par l'un de ses solvants comme le chloroforme.

Le résidu solide contient du séléniure de mercure qui fond à plus haute température en se dissociant.

La présence des impuretés provenant du sélénium et du mercure libres dans le séléniure utilisé pour la préparation ne permettant pas une analyse quantitative exacte, nous proposons, par analogie avec ce qui a été écrit pour l'iodosulfure de mercure et l'iodoséléniure d'argent, l'équation de dissociation :



2. *Dans les liquides organiques*, en particulier l'éther, l'acétone, le sulfure de carbone, il y a dissolution partielle de la combinaison ; en effet, les corps provenant de sa dissociation, iodure mercurique et sélénium, sont solubles ; on peut les isoler par évaporation du solvant ; l'iodure de sélénium est peu soluble et le séléniure de mercure est insoluble ; c'est lui qui constitue la presque totalité du dépôt restant.

3. *En milieu acide*, on observe une transformation immédiate, qui se traduit par la formation apparente d'iodure mercurique. Remarquons qu'en milieu acide, nous avons observé une dissociation de l'iodoxyde et non de l'iodosulfure.

4. *Action du brome*. — Le brome déplace partiellement l'iode de l'iodosélénure, qu'il agisse à l'état gazeux ou en solution dans le tétrachlorure de carbone. La perte de poids mesurée après lavages au solvant pur et séchage est supérieure, comme dans les autres cas étudiés, à celle qui résulte de la substitution totale du brome à l'iode.

L'étude quantitative de cette réaction vient confirmer l'exactitude de l'équation proposée pour la dissociation. Ici, l'iodure mercurique résultant du mercure libre présent comme impureté dans le sélénure utilisé pour la synthèse n'influe pas sensiblement sur les résultats.

On peut admettre, comme dans tous les cas analogues, que le brome provoque la dissociation, et qu'il y a ensuite substitution du brome à l'iode de l'iodure mercurique pour donner du bromure mercurique, et à l'iode de l'iodure de sélénium, pour donner du bromure de sélénium, ce dernier étant soluble dans le tétrachlorure. De telle sorte que le résidu solide obtenu se compose de :

5 HgBr ² + SeHg + 3 Se .	masse	2.316 gr.
provenant de : 6 HgSeI ²	masse	3.198 gr.

Soit, pour un essai effectué :

avec un poids initial de	2 gr.
un poids final de	1 gr. 448

Or, l'expérience a donné :

avec un poids initial de	2 gr.
un poids final de	1 gr. 435

PROPRIÉTÉS DE L'IODOTELLURE DE MERCURE

Le composé HgTeI⁶ est un solide pulvérulent gris, beaucoup moins dense que le tellure dont il provient, sensible à l'action de la lumière, qui l'altère en surface.

1. *Action de la chaleur.* — Chauffé en tube ouvert, la combinaison n'accuse pas de changement d'aspect au-dessous de 240°. C'est à cette température que se dégagent d'abondantes vapeurs d'iode. Lorsque ce dégagement cesse, si on continue le chauffage, on recueille, sur une paroi froide et par sublimation, un mélange d'iodure mercurique et de paillettes cristallisées noires à reflets métalliques.

Le solide qui reste quand cesse la sublimation fond vers 270° ; il se décompose à plus haute température, du mercure se vaporise et, dans la capsule, on voit du tellure métallique fondu, ce qui indique la présence, dans le mélange, de tellure de mercure qui se dissocie au voisinage de la température d'ébullition du mercure.

Le dépôt sublimé, repris par l'eau, s'y dissout en partie ; il reste de l'iodure de mercure cristallisé insoluble ; la liqueur filtrée est à réaction fortement acide ; acidifiée par l'acide nitrique, elle libère de l'iode, ce qui indique la présence d'acide iodhydrique ; on peut également y caractériser, comme il a été dit pour l'étude des sels d'argent, de l'acide tellurique. Donc les paillettes cristallisées mélangées d'iodure mercurique étaient du tétraiodure de tellure dissociable par l'eau, et déjà mis en évidence dans la dissociation de l'iodotellure d'argent.

La dissociation a donc lieu, comme pour l'iodotellure d'argent, avec dégagement d'iode et dissociation de la combinaison restant en iodure mercurique, tellure de mercure, tellure et tétraiodure de tellure.

2. *Action de l'eau à l'ébullition.* — Le composé est presque entièrement dissous dans l'eau après quelques minutes d'ébullition.

Le résidu solide traité par la potasse s'y dissout partiellement : il reste du tellure de mercure noir.

Il réduit une solution alcaline de glucose avec formation de tellure métallique qu'on peut rassembler par fusion, ce qui caractérise la présence d'oxyde de tellure.

La solution est fortement acide. On y caractérise la présence d'acide iodhydrique, par addition d'acide nitrique concentré, qui libère de l'iode.

L'addition d'acide nitrique reprécipite l'iodure mercurique insoluble dans cet acide et qui était maintenu en solution par la présence d'acide iodhydrique ; du reste, la présence d'un sel mercurique dissous pouvait être mise en évidence

par la précipitation d'oxyde jaune par addition de potasse en excès, à la solution, avant l'action de l'acide nitrique.

Cette réaction confirme ce qui vient d'être dit relativement à la dissociation : formation de tellure de mercure que nous avons trouvé dans le résidu solide, de tétraiodure de tellure dissocié par l'eau avec formation d'acide iodhydrique qui permet la dissolution d'iodure mercurique apparu simultanément et d'oxyde de tellure.

3. *Action du brome.* — Le brome déplace l'iode de la combinaison HgTeI^6 .

Il reste un solide pulvérulent orangé que la chaleur dissocie : on recueille par sublimation du tétrabromure de tellure très caractérisé par sa couleur orangé et sa forme cristallisée, tandis que, dans le creuset, reste un mélange d'iodure mercurique et de bromure mercurique.

Ce solide est du reste partiellement soluble dans l'eau : on a un dépôt insoluble d'iodure et de bromure mercuriques, le tétrabromure de tellure étant décomposé par l'eau de même que le tétraiodure.

CONCLUSIONS ET RESUME

1. — Nous avons préparé, soit par l'action de la vapeur d'iode, soit par l'action de l'iode dans un solvant organique inerte, sur un oxyde basique anhydre, un type d'espèce chimique nouvelle, composé d'addition à caractère salin.

2. — Les principaux corps décrits sont : les iodoxydes d'argent, de sodium, de mercure (mercurique et mercurieux).

Nous avons, d'autre part, isolé deux combinaisons avec les sous-oxydes de cuivre et de plomb qui n'ont pas même formule que les précédents, et qui sont des combinaisons d'une molécule d'oxyde et d'une molécule de l'iodoxyde du métal agissant avec sa valence minimum. Ces corps ont exactement les propriétés des deux composants.

3. — Les réactions décrites ne semblent pas limitées aux oxydes étudiés ; des réactions incomplètes ou superficielles ont été observées avec d'autres oxydes alcalins, les oxydes des alcalino-terreux, l'oxyde de plomb PbO , ainsi qu'avec les oxydes de magnésium, de cadmium et de zinc.

4. — Toutes les propriétés spécifiques des iodoxydes tiennent à leur dissociation en milieu ionisant en deux sels, l'un moins oxygéné, l'iodure, l'autre plus oxygéné, l'iodate. Cette dissociation est identique à celle que produit l'action de la chaleur à des températures telles que ces composés apparaissent comme des corps relativement stables.

5. — Les dérivés de l'iode et des sulfure, sélénium, tellure d'argent et de mercure ont été facilement obtenus dans les mêmes conditions que les iodoxydes ; ils ont même formule et le mécanisme de leur dissociation est identique.

L'étude de cette dissociation nous a permis d'isoler des combinaisons cristallisées de l'iode avec le soufre, le sélénium ou le tellure, combinaisons qui n'avaient jamais été préparées par ce moyen.

6. — Nous avons ainsi établi un caractère commun entre les métalloïdes divalents, le tellure se classant nettement à part des trois autres.

7. — Enfin, nous avons fait apparaître une nouvelle propriété de l'iode en tant que métalloïde.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS	5
INTRODUCTION	
Bibliographie des travaux antérieurs	7
Choix des corps	9
Inertie chimique	9

PREMIÈRE PARTIE

Combinaison des oxydes basiques avec l'iode

CHAPITRE PREMIER

Etude de la combinaison de l'oxyde d'argent avec l'iode

Méthodes de préparations	11
Synthèse par union avec la vapeur d'iode	11
Vitesse de réaction	12
Combinaison au sein d'un liquide organique	15
Choix du solvant	16
Influence de la finesse des grains	17
Influence de la température	18
Synthèse par union des deux corps solides	18
Propriétés du composé d'addition	19
Etude de la dissociation	20
Dissociation dans l'eau	21
Dissociation en milieu acide	21
Dissociation dans les liquides organiques	22
Dissociation par la chaleur	23
Dissociation dans quelques milieux ionisants	24
Action des halogènes	27
Etude du radiogramme	29

CHAPITRE II

Etude de la combinaison de différents oxydes basiques avec l'iode

Action de l'iode sur l'oxyde de sodium.....	33
Propriétés du composé Na^2OI^2	25
Action de l'iode sur les oxydes de mercure.....	39
Etude du composé HgOI^2	39
Etude du composé Hg^2OI^2	39
Action de l'iode sur les oxydes de plomb.....	55
Action de l'iode sur la litharge	55
Etude du composé Pb^2OI	57
Action de l'iode sur les oxydes de cuivre.....	61
Etude du composé Cu^2OI	61
CONCLUSIONS	67

DEUXIÈME PARTIE

Combinaison des sulfures, sélénieux tellures métalliques avec l'iode

CHAPITRE PREMIER

Combinaisons des dérivés de l'argent et des métalloïdes divalents avec l'iode

Action de l'iode sur le sulfure d'argent.....	70
Préparation du composé Ag^2SI^2	70
Propriétés du composé.....	73
Etude de la dissociation	73
Action des halogènes	77
Action de l'iode sur le sélénure d'argent.....	79
Préparation du composé Ag^2SeI^2	79
Propriétés du composé.....	80
Etude de la dissociation	80
Action des halogènes	82
Action de l'iode sur le tellure d'argent	84
Etude du composé Ag^2TeI^6	84
Etude comparée des dérivés de l'argent	87

CHAPITRE II

Combinaisons des dérivés du mercure et des métalloïdes divalents avec l'iode

Action de l'iode sur le sulfure de mercure.....	89
Etude du composé HgSI^2	89
Action de l'iode sur le sélénure et le tellure de mercure	96
CONCLUSIONS ET RÉSUMÉ	102

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Spectroscopie quantitative

Lu et accepté :

Les membres du Jury,

MM. MEUNIER, *Président*,
LEMARCHANDS, *Examineur*.
DÉJARDIN, —

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R. DOUIN.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, juillet 1939.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

A. LIRONDELLE.
